

ORSAY  
Série A  
N° d'Ordre : 136

Paris 1971

ETUDE DE LA DECOMPOSITION DES ALLIAGES Cu-Ni-Mn

ARTICLES PRINCIPAUX

recouvrant la thèse de Doctorat d'Ingénieur  
enregistrée au C.N.R.S. sous le Numéro AO 5078

ROLLAND Jacques

Soutenue le 22 mai 1971 à la FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY  
devant le jury :

MM. LACOMBE  
PHILIBERT  
HERENGUEL



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41550415\\_0022](https://archive.org/details/IA41550415_0022)

- TEMPERATURES CRITIQUES DES ALLIAGES Cu-Ni-Mn
  - J. ROLLAND et D. WHITWHAM  
Mém. Scient. Rev. Métallurgie, 57 (9), 607-614, sept. 1970
  
- L'EVOLUTION DES PROPRIETES ET DE LA STRUCTURE DE L'ALLIAGE 60 % CUIVRE - 20 % NICKEL - 20 % MANGANESE
  - J. ROLLAND, D. WHITWHAM et O. DINER  
Mém. Scient. Rev. Métallurgie, 67 (12), 795-808, déc. 1970
  
- L'INFLUENCE DE REVENUS ETAGES CUMULES SUR L'ALLIAGE 60 % CUIVRE - 20 % NICKEL - 20 % MANGANESE
  - J. ROLLAND et D. WHITWHAM  
Mém. Scient. Rev. Métallurgie, 68 (7/8), 537-544, juillet-août 1971



# Températures critiques des alliages Cu-Ni-Mn

par J. ROLLAND et D. WHITWHAM (\*)

## INTRODUCTION

En équilibre à 800 °C, l'alliage 60 % Cu - 20 % Ni - 20 % Mn est une solution solide de structure c.f.c. que l'on peut conserver à la température ordinaire par trempe ( $a = 3,662 \text{ \AA}$ ). Cet état métastable subit un durcissement très important après revenu, par exemple à 400 °C (1). Toutefois, il est permis de douter que le mécanisme de durcissement soit de type classique.

En effet, R.S. Dean (2) note que la vitesse de trempe pour atteindre un durcissement maximal après revenu n'est aucunement critique. Par ailleurs, O. Dahl et K.L. Dreyer (3) signalent une influence anormalement faible d'un écrouissage intermédiaire sur la cinétique du revenu et, de plus, l'absence d'un adoucissement éventuel par survenu; ainsi, ces auteurs envisagent un mécanisme de durcissement associé à une réaction du type désordre  $\rightarrow$  ordre.

Dans le cas des alliages 50 % Ni - 50 % Mn (NiMn stoéchiométrique) et 10 % Cu - 45 % Ni - 45 % Mn, les états durcis par revenu présentent un réseau tétragonal à faces centrées, t.f.c., mais la valeur  $c/a$  croît rapidement vers l'unité avec la teneur en cuivre. Ajoutons encore que la phase tétragonale Ni-Mn, d'après une étude par diffraction neutronique (4), serait totalement ordonnée avec des plans successifs [002] d'atomes de nickel alternant avec des atomes de manganèse (analogie complète avec l'alliage ordonné Cu-Au I).

Après revenu durcissant le réseau de l'alliage 60 % Cu - 20 % Ni - 20 % Mn ne présente aucune raie de surstructure à cause des numéros atomiques trop voisins des éléments Cu, Ni et Mn (5). Nous parlerons donc d'états « trempés mous » et « revenus durs ».

Nos premiers essais ont bien confirmé que le degré et la cinétique du durcissement dépendent fortement de la température de revenu mais, de plus, ils ont montré que plusieurs alliages de composition sensiblement différente ne durcissent plus à 600 °C ou au-dessus. Ensuite, l'existence d'une « température critique » a été confirmée et précisée par d'autres techniques expérimentales bien

plus sensibles que les mesures de dureté (mesure de résistivité, dilatométrie et analyse thermique différentielle).

## ALLIAGES ÉTUDIÉS

Le tableau I.1 présente les six alliages étudiés : B, A, C et F ont des teneurs croissantes en NiMn stoéchiométrique, tandis que D et E ont une même teneur en cuivre que A mais des titres respectivement plus riches en nickel ou en manganèse. La difficulté de transformation de ces alliages croissant avec le titre en NiMn stoéchiométrique, l'alliage F n'a pu être étudié que d'une façon assez limitée et nous avons renoncé de ce fait à examiner des alliages encore plus riches en Ni Mn.

## DURCISSEMENT PAR REVENU

### Revenus isochrones.

Des échantillons cylindriques, prélevés dans une barre filée de chaque alliage A, B, C, D et E, ont été portés à 800 °C pendant 3 h, puis trempés dans l'eau ( $\approx 20 \text{ °C}$ ). Des revenus de durée constante (24 h) à 170, 275, 400, 415, 450, 500, 600 ou 700 °C sous azote ont été réalisés sur des échantillons trempés (T) et, parallèlement, sur des échantillons trempés-écrouis (TE : compression de 50 % =  $(h_0 - h_1) / h_0 \times 100$ ).

L'évolution du durcissement (HV sous charge de 1 ou 2 kg) pour chaque alliage et pour les deux états T et TE est montrée sur la figure 1. On constate un durcissement maximal vers 440 °C mais, au-delà de 600 °C, aucun alliage ne durcit (*états T*) tandis que les échantillons déformés après la trempe (*état TE*) perdent en plus leur écrouissage. Ces courbes montrent également que la dureté maximale, la largeur du « pic de dureté » et la température correspondant au durcissement maximal augmentent avec le titre en NiMn stoéchiométrique. Par ailleurs, l'alliage D se comporte comme l'alliage

Manuscrit reçu le 19 avril 1970.

(\*) Centre de Recherches Métallurgiques d'Argenteuil. Département des Recherches et Produits Avancés de la Société Tréfil-métaux GP.

A, bien que la proportion de NiMn ait été déséquilibrée avec un excès de nickel; par contre, l'alliage E - déséquilibré avec un excès de manganèse, peut être assimilé à un alliage pseudo-binaire (Cu-NiMn) à teneur plus faible en NiMn.

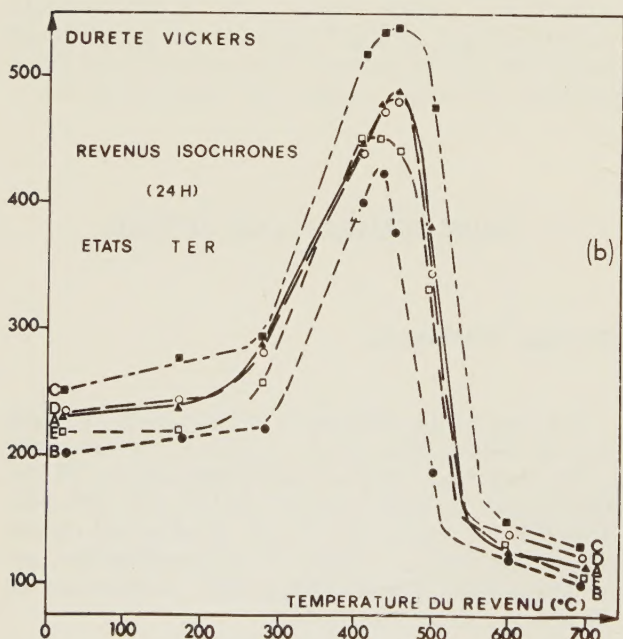
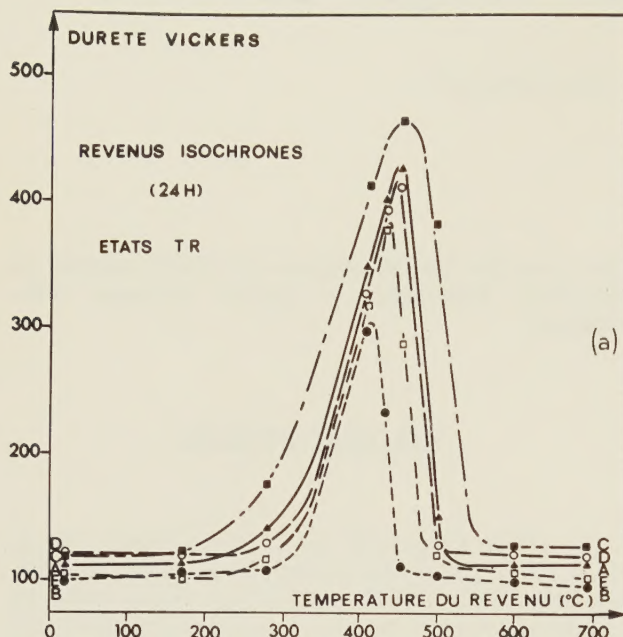


FIG. 1. — Revenus isochrones (24 h). Evolution de la dureté des alliages A, B, C, D, E avec la température de revenu, à partir des états T (a) et TE (b).

### Revenus isothermes.

Des revenus isothermes allant jusqu'à 1 200 h (50 jours) ont été effectués sur les six alliages à 440 °C, cette

température ayant entraîné un durcissement très important comme on vient de le voir (fig. 1). Sur le plan expérimental, notons que pour les durées de revenu très longues les échantillons cylindriques ont été scellés sous azote dans un tube en pyrex.

La figure 2 présente les résultats obtenus et l'on note que :

- la vitesse du durcissement croît avec la teneur en Ni-Mn (alliages B, A, C);
- l'écrouissage intermédiaire (50 % réduction) influe relativement peu sur la cinétique du durcissement;
- les états trempés (T) ne subissent pas de surrevenu, même après deux mois; la dureté tend vers une valeur asymptotique;
- par contre, les états trempés-écrouis (TE) conservent les effets de l'écrouissage pendant 40-60 h de revenu mais par la suite s'adoucissent progressivement jusqu'aux valeurs correspondantes des états T;
- la valeur asymptotique de dureté finale croît avec la teneur en NiMn (alliages B, A et C) et pour une même teneur en cuivre (alliage A, D et E) une substitution modérée de nickel par du manganèse diminue sensiblement le durcissement de l'alliage pseudo-binaire A alors que la substitution opposée à peu d'effet.

### Examens micrographiques.

Les résultats principaux de ces examens peuvent se résumer ainsi :

a) Etat trempé à 800 °C (fig. 3) : grains équiaxes, homogènes et souvent maclés.

b) Etats trempés-revenus à 170, 600 et 700 °C : aucune évolution apparente par rapport à l'état trempé.

c) Etats trempés-revenus à 275, 400, 415, 450 et 500 °C : tous ces échantillons présentent des liserés de précipité plus ou moins importants dans les joints de grains (fig. 4).

d) Etats trempés-écrouis-revenus : mêmes remarques que pour b) et c) sauf deux différences importantes :

- d'une part, les grains écrouis subissent une recristallisation totale après revenus à 600 ou 700 °C;
- d'autre part, une fine précipitation sur les lignes de déformation en plus des liserés intergranulaires s'est développée après des revenus à 275 °C ... 500 °C (fig. 5).

Pour les états TR, on peut ajouter que la quantité de précipité croît sensiblement avec la dureté, toutes deux étant affectées par les mêmes facteurs, température et durée du revenu, teneur en NiMn. Un phénomène tout à fait distinct des lignes de glissement visibles dans les échantillons écrouis (fig. 5) doit être signalé : il s'agit de très fines striations visibles en lumière polarisée et relevées sur les grains des échantillons trempés-revenus à 440 °C, pour les durées longues ( $\geq 200$  h) (fig. 6).

Le motif de ces striations varie d'un grain à l'autre, et leur intensité croît avec la teneur en NiMn.

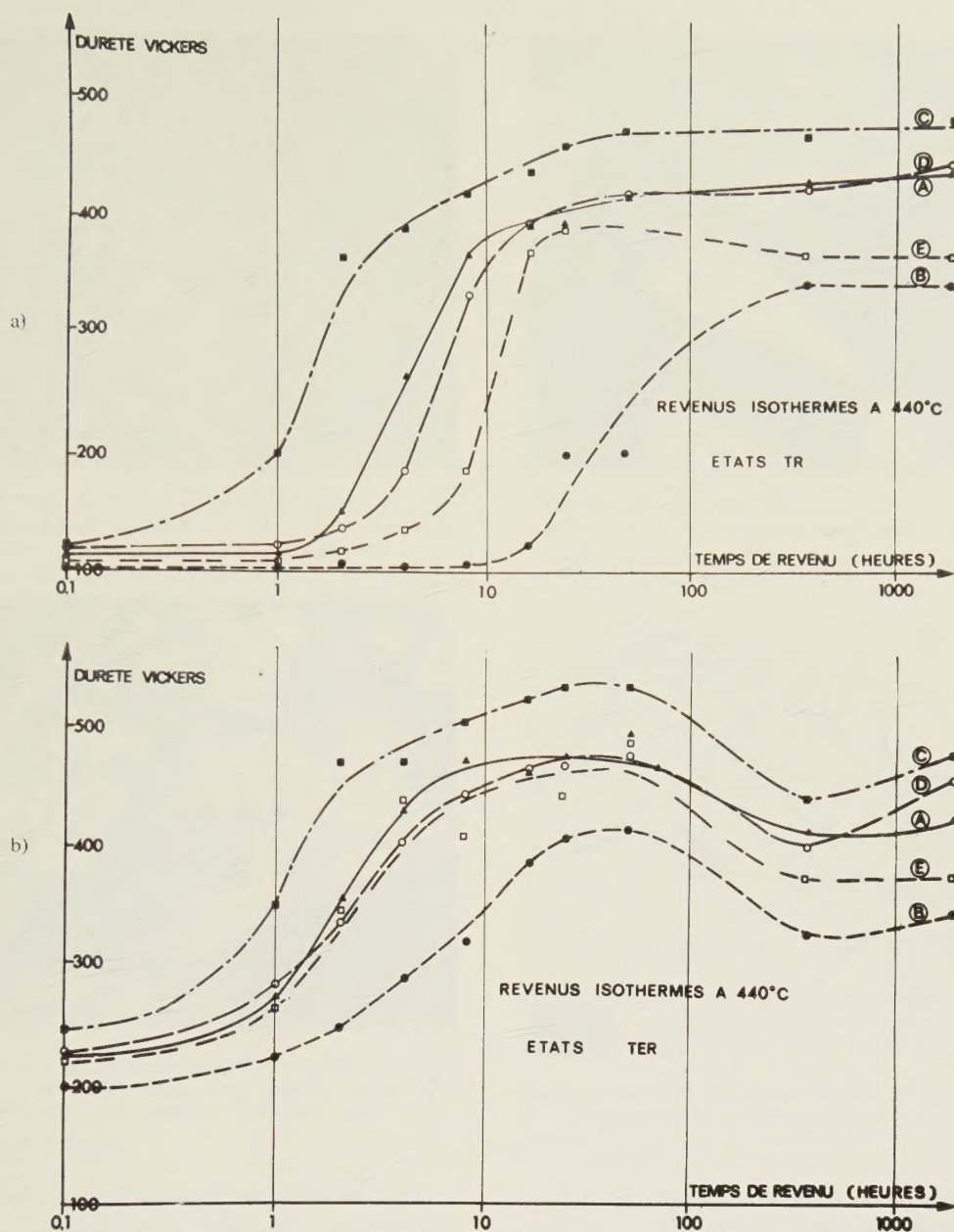


FIG. 2. — Revenus isothermes à 440 °C. Evolution de la dureté des alliages A, B, C, D, E avec la durée de revenu à 440 °C, à partir des états T (a) et TE (b).

Pour les états TER, la quantité de précipité croît bien avec la dureté jusqu'à 40 h de revenu à 440 °C, mais l'adoucissement ultérieur ne s'accompagne d'aucune évolution micrographique apparente (en particulier on n'observe pas de recristallisation).

### Cas de l'alliage F.

Le durcissement de cet alliage riche en NiMn n'a pu être étudié que de façon assez succincte. Néanmoins, le tableau ci-après présente les résultats de mesures de dureté après divers traitements thermiques.

| Traitements thermiques | Dureté Vickers (2000 g) |
|------------------------|-------------------------|
| 24 h à 900°C           | 158                     |
| " " + 120 h à 360°C    | 531                     |
| " " + 24 h à 520°C     | 526                     |

L'étude micrographique de cet alliage révèle de gros grains homogènes et souvent maclés après 24 h à 900 °C et trempe, d'abondants liserés de précipités après revenu à 360 °C, d'intenses striations et des décohésions intergranulaires après revenu à 520 °C.

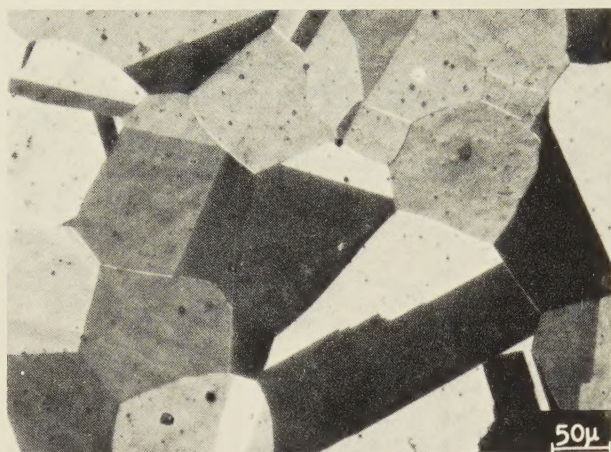


FIG. 3. — *Alliage A - Etat trempé. Polissage électrolytique. Attaque au persulfate d'ammonium puis par sulfuration anodique.*



FIG. 5. — *Alliage A - Etat trempé, écroui de 50 % par laminage et revenu 24 h à 440 °C. Polissage électrolytique. Attaque au persulfate d'ammonium. Contraste interférentiel.*



FIG. 4. — *Alliage A - Etat trempé revenu 24 h à 440 °C. Polissage électrolytique. Attaque au persulfate d'ammonium.*

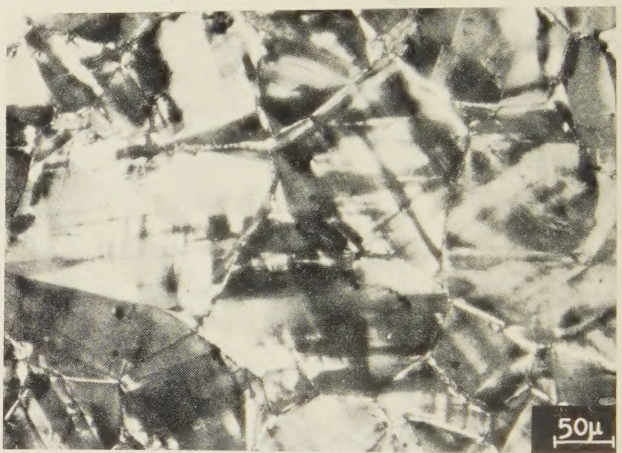


FIG. 6. — *Alliage A - Trempé-revenu 1 100 h à 440 °C. Polissage électrolytique. Attaque au persulfate d'ammonium puis par sulfuration anodique. Examen en lumière polarisée.*

L'examen de ces premiers résultats permet de penser que les phénomènes qui interviennent sont de même nature que pour les cinq autres alliages A, B, C, D, E. L'étude structurale a permis de confirmer ce point (5,6).

## DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE CRITIQUE

### Mesures de résistivité.

Des essais préliminaires sur des fils ( $\varnothing$  0,3 mm) en alliage A (55-22,5-22,5) ont montré que la résistivité électrique ( $\rho_{20}$ ) passe de 82 à 55  $\mu\text{ohm.cm}$  lorsque le fil initialement trempé à 800 °C subit un revenu de 18 h à 440 °C sous azote. Cette diminution importante de résistivité nous a conduits à étudier plus en détail

la transformation des divers alliages à l'aide de mesures de résistivité.

L'essai sur chaque fil peut se résumer ainsi :

a) revenu isotherme : chaque fil — soit à l'état trempé (T), soit trempé-écroui (TE : réduction de  $\varnothing$  1  $\rightarrow$  0,3 mm = 95 %) — a été soumis à un revenu isotherme à 440 °C (410 °C pour l'alliage B) et la variation de résistivité a été enregistrée sur une période de 18 h. On constate que la résistivité électrique diminue asymptotiquement pour chaque alliage et pour les deux états T et TE.

b) ensuite, la température du fil-éprouvette a été augmentée à une vitesse constante de 80 °C/h avec enregistrement. Dans ces conditions, la résistivité augmente rapidement jusqu'à une certaine température critique  $T_c$ , puis plus lentement, au-delà de cette température. Cette dernière augmentation lente et linéaire traduit probablement la simple variation de  $\rho_T$  avec la température (coefficient  $\alpha$  dont la valeur est très faible pour les alliages Cu-Ni-Mn étudiés). Pour chaque alliage essayé, une valeur de  $T_c$  a été relevée qui correspond à

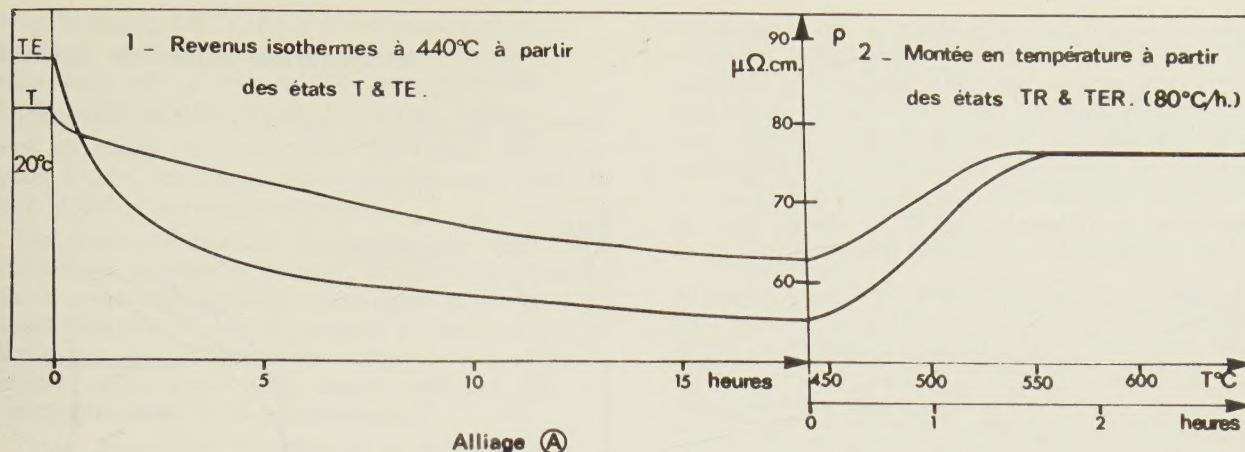


FIG. 7. — Enregistrement en continu de la résistivité de l'alliage A, à partir des états T et TE, au cours d'un revenu isotherme à 440 °C (partie 1), et au cours d'une montée continue en température, de 440 à 700 °C, à la vitesse de 80 °C/h (partie 2).

l'intersection de la droite de variation de  $\rho_T$  extrapolée (vers des températures basses) avec la pente la plus forte de la courbe (fig. 7).

La figure 7 reproduit les résultats expérimentaux pour l'alliage A (55-22,5-22,5) tandis que le tableau I.2 résume les valeurs de  $T_c$  relevées pour les alliages A, B, C, D, E. L'alliage F, impossible à tréfiler n'a pas été étudié par mesures de résistivité. Soulignons les points suivants :

- l'écroutissage intermédiaire (95 % de réduction) est sans effet significatif sur la valeur  $T_c$  pour l'alliage A;
- par contre,  $T_c$  augmente sensiblement avec la teneur en NiMn stœchiométrique (alliages B, A et C) mais est peu affectée par un déséquilibre modéré du rapport stœchiométrique (alliages D et E).

### Essais dilatométriques.

Au moyen d'un dilatomètre Chevenard, la différence de longueur entre deux éprouvettes ( $L = 50$  mm,  $\varnothing = 4$  mm) en alliage Cu-Ni-Mn et en cuivre OFHC (étalon) a été étudiée en fonction du traitement thermique suivant :

- au cours d'un revenu durcissant à température constante (410 °C pour l'alliage B et 440 °C pour tous les autres);
- lors d'une montée linéaire de la température (150 °C/h).

Les résultats de ces essais de « dilatométrie différentielle » ont été reproduits dans les figures 8 et 9.

La figure 8 montre « en médaillon » les variations de  $\Delta L$  (différence de longueur, échantillon - cuivre) pour chacun des alliages A, B, C, D, E lors de la première montée de 20 à 440 °C (ou 410 °C) avant le revenu isotherme : l'origine de chaque courbe correspond donc à un état initial, trempé à 800 °C après un séjour de 3 h. Ensuite, au cours du revenu isotherme (durcissant),

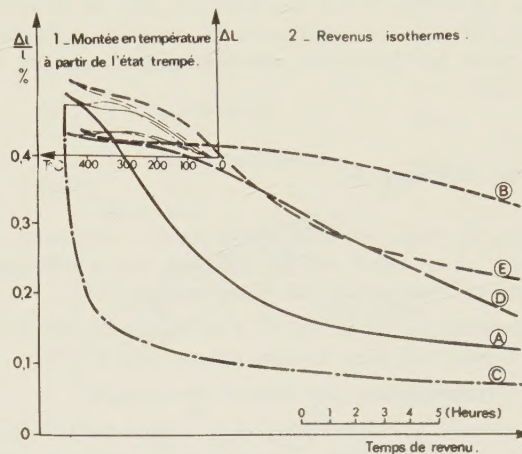


FIG. 8. — Partie 1 - Variation de la dilatation des alliages A, B, C, D, E à l'état trempé par rapport à celle du cuivre OFHC, en fonction de la température, de 20 à 440 °C (410 °C pour l'alliage B)  $\Delta L = L_T$  (échantillon) —  $L_T$  (cuivre).

Partie 2 - Variation de la longueur des éprouvettes en alliage A, B, C, D, E au cours du revenu isotherme à 440 °C (410 °C pour l'alliage B).  $\Delta L/L$  est la variation relative de longueur des échantillons au cours de ce revenu  $\Delta L/L = (L_t - L_0)/L_0$ .

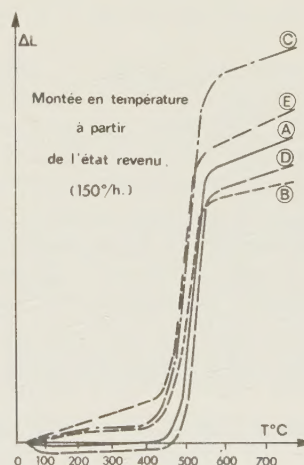


FIG. 9. — Variation de la dilatation des alliages A, B, C, D, E à l'état revenu par rapport à celle du cuivre OFHC au cours d'une montée continue en température de 20 à 800 °C, à la vitesse de 150 °C/h.  $\Delta L = L_T$  (échantillon) —  $L_T$  (cuivre).

chaque éprouvette en Cu-Ni-Mn subit une contraction notable car l'étalon-cuivre reste de longueur constante pendant cette période. On note ainsi que la cinétique et l'ampleur même de cette contraction augmentent systématiquement avec le titre en Ni-Mn. On peut donc rapprocher la forme de ces courbes de contraction (fig. 8) d'une part de celle des courbes intéressant les changements de résistivité (fig. 7), et d'autre part de celle du durcissement par revenu isotherme (fig. 2).

La figure 9 montre l'évolution de  $\Delta L$  au cours de la montée  $20^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}$  à  $150^\circ\text{C/h}$ . Notons que chaque éprouvette a été refroidie rapidement en fin de revenu isotherme, en retirant le four de l'enceinte de chauffe et en augmentant le débit d'azote. Comme pour les courbes  $\rho_t$ , la température critique  $T_c$  de chaque alliage a été relevée à l'intersection de la ligne de plus grande pente avec la droite aux températures élevées. La valeur de  $T_c$ , ainsi estimée pour les différentes compositions Cu-Ni-Mn, croît sensiblement avec la teneur en Ni-Mn, ce qui concorde avec les résultats précédents concernant les évolutions de résistivité électrique (tableau I.3).

### Cas de l'alliage F.

Dans cet essai, les deux éprouvettes à comparer, en alliage F et en cuivre OFHC (étalon), ont subi le cycle suivant, en enregistrant les variations de  $\Delta L$  :

- montée de  $20$  à  $900^\circ\text{C}$  à la vitesse de  $150^\circ\text{C/h}$ , à partir de l'état trempé depuis  $900^\circ\text{C}$ ;
- refroidissement lent dans le four coupé;
- montée de  $20$  à  $800^\circ\text{C}$  à la vitesse de  $150^\circ\text{C/h}$ , à partir de l'état T mais avec revenu au cours

de la montée de  $1\text{ h}$  à  $550^\circ\text{C}$ . La première courbe indique seulement un changement de régime de dilatation entre  $550$  et  $650^\circ\text{C}$ , les deux autres courbes permettent de préciser la valeur de  $T_c$  (fig. 10 et tableau I.3).

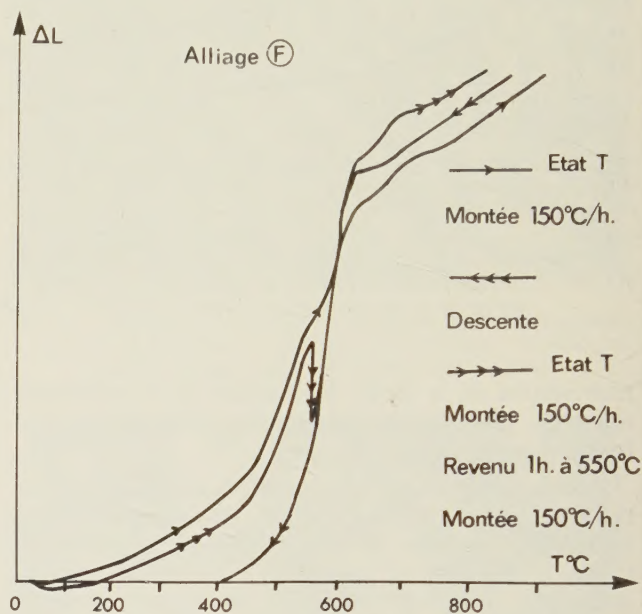


FIG. 10. — Variation de la dilatation de l'alliage F par rapport à celle du cuivre en fonction de la température ( $\Delta L = L_T$  (échantillon) —  $L_T$  (cuivre)) dans les trois cas suivants :  
 — montée continue à la vitesse de  $150^\circ\text{C/h}$  à partir de l'état T,  
 — descente en température, four coupé,  
 — montée continue à la vitesse de  $150^\circ\text{C/h}$  à partir de l'état T mais avec un séjour intermédiaire de  $1\text{ h}$  à  $550^\circ\text{C}$ .

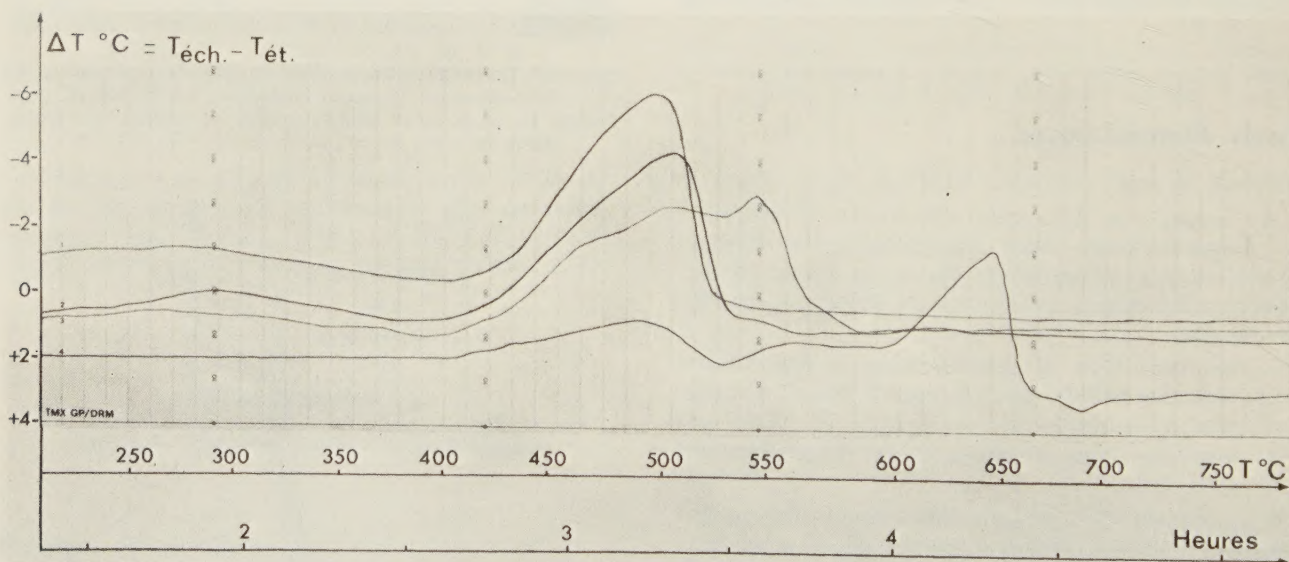


FIG. 11. — Evolution de la différence de température entre les alliages A, B, C, F à l'état revenu, et un étalon ( $\Delta T^\circ\text{C} = T_{\text{échantillon}} - T_{\text{étalon}}$ ), au cours d'une montée continue en température à la vitesse de  $150^\circ\text{C/h}$ .

Atmosphère d'argon en légère surpression.

- courbe 1 : Etalon B trempé — Echantillon B revenu 24 h à  $410^\circ\text{C}$ ,
- courbe 2 : Etalon A trempé — Echantillon A revenu 24 h à  $440^\circ\text{C}$ ,
- courbe 3 : Etalon B trempé — Echantillon C revenu 24 h à  $440^\circ\text{C}$ ,
- courbe 4 : Etalon Cu OFHC — Echantillon F revenu 24 h à  $440^\circ\text{C}$ .

### Analyse thermique différentielle.

Deux éprouvettes cylindriques ( $\varnothing$  8 mm, L = 20 mm) l'une en alliage Cu-Ni-Mn durci par revenu, l'autre en métal étalon, ont été montées parallèlement dans un four tubulaire horizontal en quartz.

Des essais préliminaires ont conduit au choix d'une atmosphère protectrice d'argon en légère surpression, car la vitesse des échanges thermiques entre les deux éprouvettes (Cu-Ni-Mn et étalon) a alors permis de développer des différences de température pendant de courtes durées (dues à la chaleur mise en jeu par l'alliage au cours de la transformation).

Dans chaque essai la différence de température entre l'alliage étudié et l'étalon a été enregistrée en fonction de la température de l'enceinte chauffée. L'état initial des éprouvettes était « revenu-dur » pendant 24 h à 440 °C (24 h à 410 °C pour l'alliage B). Les résultats de quatre essais différents sont présentés sur la figure 11 (alliages A, B, C, F).

Dans le cas des alliages pseudo-binaires Cu-NiMn A, B et C, on note que la température de l'éprouvette initialement dure devient sensiblement inférieure à celle de l'étalon, initialement mou, mais cet écart de température s'estompe et disparaît assez brusquement en augmentant la température. Ayant montré, par des essais préliminaires, que l'étalon subit peu de durcissement dans les conditions particulières de chauffage employées, il est raisonnable de conclure que l'alliage durci par revenu initial subit une réaction endothermique dans l'intervalle 400-500 °C et qu'au-delà de la température critique, il est redevenu mou. La valeur de  $T_c$  a été estimée sur chacune des courbes enregistrées au point correspondant à la mi-hauteur de la partie droite de chaque pente descendante. Bien que ces estimations puissent paraître assez arbitraires, on note de nouveau que  $T_c$  augmente progressivement avec la teneur en NiMn (voir tableau I.4). De même, les deux alliages D et E, non-stoéchiométriques en NiMn, ne se distinguent guère de l'alliage A, de même titre en cuivre.

Enfin, il est évident que l'on ne peut pas comparer les écarts de température entre eux, car les propriétés thermiques des alliages sont différentes et la vitesse de transformation des étalons mous, bien que lente, est variable.

### DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Dans les trois types d'essais réalisés — mesure de la résistivité électrique, dilatation différentielle et analyse thermique différentielle — la teneur en NiMn des alliages Cu-NiMn a un effet notable sur l'ampleur et la cinétique de la transformation et sur la température critique. Si la présente étude ne permet pas d'affirmer la nature précise de cette transformation, les résultats sont néanmoins conformes à un mécanisme de type désordre-ordre :

— tout durcissement acquis par revenu disparaît

au-dessus d'une température critique ainsi d'ailleurs que tout écrouissage;

- la résistivité électrique baisse progressivement à mesure que se développe le durcissement par revenu et vice-versa;
- le durcissement s'accompagne d'une contraction du réseau cristallin;
- le passage de l'état dur à l'état mou est endothermique.

Pour conclure, il est donc certain que la température critique ( $T_c$ ) de transformation dans les alliages pseudo-binaires Cu-NiMn croît sensiblement avec la teneur en NiMn, comme le montre la figure 12. On constate un décalage systématique des points obtenus avec les trois méthodes qui est dû, au moins en partie, à l'interprétation arbitraire des courbes expérimentales. Ce manque apparent de précision n'empêche pas toutefois d'estimer la valeur finale de  $T_c$  à  $\pm 10$  °C près.

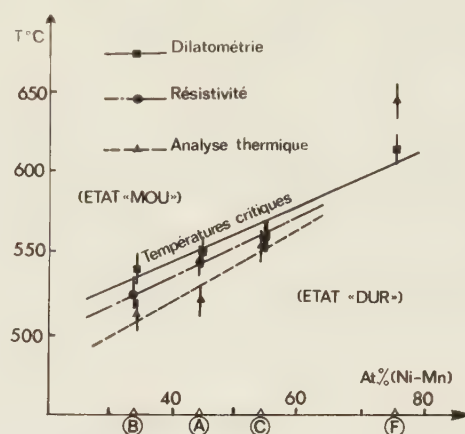


FIG. 12. — Evolution des températures critiques des alliages A, B, C, F déterminées par résistivité, dilatométrie et analyse thermique en fonction de la teneur en Ni Mn stoéchiométrique.

Pour les mêmes raisons, on peut conclure que pour des alliages de même teneur en cuivre ( $\approx 55\%$ ), la température critique de l'alliage pseudo-binaire 55 % Cu-22,5 % Ni-22,5 % Mn est très peu affectée par une substitution de 2 % de manganèse par du nickel, ou vice-versa.

Enfin, la figure 13 résume les résultats de la présente étude sur la dureté de divers états de quatre alliages Cu-NiMn et incorpore, également, des résultats de O. Dahl et K.L. Dreyer (3) sur des alliages couvrant toute la gamme de compositions 0-100 % Ni Mn.

La croissance quasi-linéaire de la dureté des alliages en fonction de leur teneur en NiMn pour les états T et TE s'accorde bien avec le fait que toutes ces compositions ternaires se trouvent en solution solide après trempe. Il est également évident que l'aptitude au durcissement par revenu n'existe que pour les alliages de teneur supérieure à 20 % NiMn, et que par contre la trop grande fragilité des alliages de teneur en NiMn supérieure à 80 % nécessite de faire l'étude sur des états bruts de fonderie, ou frittés.

Pour les alliages compris entre 20 et 80 % NiMn, on remarque un écart de dureté systématique entre les deux états TR et TER pour un revenu limité à 24 h (440 °C); par contre, les valeurs correspondantes après

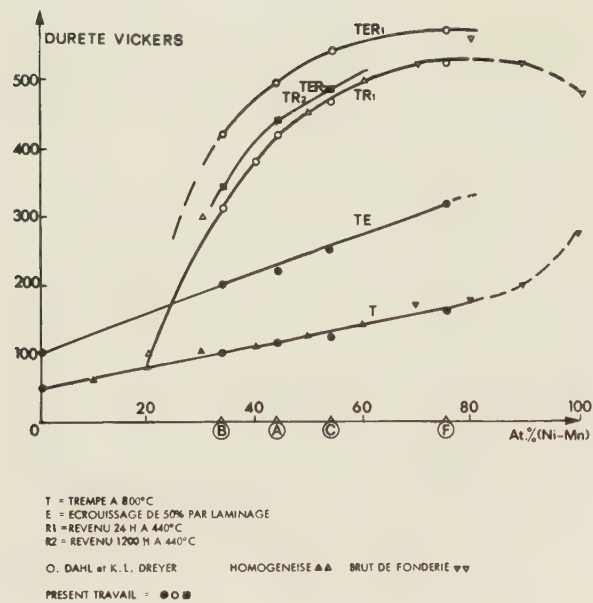


FIG. 13. — Variation de la dureté Vickers des alliages A, B, C, F, en fonction de la concentration en Ni-Mn stoechiométrique dans les états trempés, trempés-écrouis, trempés-revenus et trempés-écrouis-revenus 24 h à 440 °C ou 1 200 h à 440 °C, et comparaison avec des valeurs déjà obtenues par O. Dahl et K. L. Dreyer (3).

un revenu prolongé — 300 à 1 200 h à 440 °C — sont essentiellement identiques, ce qui suggère que l'on a atteint un état stable pour tous les alliages. Bien entendu,

cette situation ne s'explique pas par un mécanisme de durcissement classique mais le problème de l'adoucissement partiel des états TER en passant de 24 à 1 200 h (440 °C), dans le cadre d'une réaction désordre  $\rightleftharpoons$  ordre reste posé.

Ce présent travail est la première partie d'une étude consacrée aux alliages Cu-NiMn. Une étude structurale ultérieure, effectuée essentiellement sur l'alliage 60-20-20, après des traitements thermiques variés, traitera de résultats portant sur des propriétés mécaniques et électriques sur des examens de micrographies optiques et électroniques, sur des diagrammes de diffraction X et électronique, enfin sur des analyses à la microsonde électronique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. COOK et W. O. ALEXANDER. — *J. Inst. Metals*, **72** (1946), 381-401.  
(2) R. S. DEAN. — *Electrolytic Manganese and its Alloys*, Ronald Press Co. New York, 1952.  
(3) O. DAHL et K. L. DREYER. — *Z. für Metallkunde*, **47** (1956), 370-378.  
(4) J. S. KASPER et J. S. KOUVEL. — *J. Phys. Chem. Solids*, **11** (1959), 231.  
(5) J. ROLLAND et D. WHITWHAM. — (2) *C. R. Acad. Sci. Paris*, **269**, série C (24. 11. 69), 1265-1268.  
(6) J. ROLLAND et D. WHITWHAM. — (1) *C. R. Acad. Sci. Paris*, **269**, série C (17. 11. 69), 1169-1172.

TABLEAU I  
Composition des alliages étudiés et valeurs de  $T_c$  mesurées par résistivité, dilatométrie et analyse thermique différentielle.

| Tableau I.1<br>Alliages étudiés                                            | Référence              | A   |              | B            | C            | D        | E        | F            |
|----------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----|--------------|--------------|--------------|----------|----------|--------------|
|                                                                            | % At.                  | Cu  | 56,2         | 66,1         | 45,8         | 55,5     | 55,9     | 24,5         |
|                                                                            |                        | Mn  | 22,6         | 17,7         | 27,6         | 20,9     | 25,5     | 38,0         |
|                                                                            |                        | Ni  | 21,2         | 16,2         | 26,6         | 23,6     | 18,6     | 37,5         |
|                                                                            | % nominal Cu/Mn/Ni     |     | 55/22,5/22,5 | 65/17,5/17,5 | 45/27,5/27,5 | 55/20/25 | 55/25/20 | 25/37,5/37,5 |
|                                                                            | Mn + Ni                |     | 43,8         | 33,9         | 54,2         | 44,5     | 44,1     | 75,5         |
| Tableau I.2<br>Détermination de $T_c$ par mesure de résistivité            | $\frac{Mn}{Ni}$        |     | 1,06         | 1,09         | 1,04         | 0,88     | 1,37     | 1,01         |
|                                                                            | Etat initial           | T   | TE           | T            | T            | T        | T        |              |
|                                                                            | Moyenne de ... mesures | 6   | 1            | 2            | 2            | 2        | 2        |              |
| Tableau I.3<br>Détermination de $T_c$ par dilatométrie                     | $T_c \pm 10^\circ C$   | 545 | 538          | 526          | 560          | 535      | 538      |              |
|                                                                            | $T_c \pm 10^\circ C$   | 550 | 540          | 560          | 550          | 540      | 620      |              |
| Tableau I.4<br>Détermination de $T_c$ par analyse thermique différentielle | $T_c \pm 10^\circ C$   | 520 | 510          | 560          | 520          | 520      | 655      |              |
|                                                                            | $T_c \pm 10^\circ C$   | 520 | 510          | 560          | 520          | 520      | 655      |              |





# L'évolution des propriétés et de la structure de l'alliage 60 % cuivre - 20 % nickel - 20 % manganèse au cours de revenus isothermes

par J. ROLLAND (\*), D. WHITWHAM (\*\*) et O. DINER (\*\*\*)

## INTRODUCTION

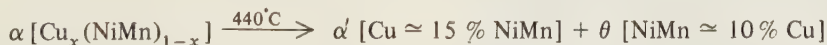
A l'équilibre, l'alliage 60 % Cu - 20 % Ni - 20 % Mn (60-20-20) est en solution solide  $\alpha$  (c.f.c.) à 800-950 °C et cette phase est retenue par une trempe à l'eau froide. Lors d'un revenu ultérieur, par exemple à 440 °C, il se produit un durcissement très important accompagné d'une baisse notable de résistivité électrique. Cependant, deux particularités sont à souligner : d'abord, la trempe n'est pas essentielle pour développer le durcissement procuré par le revenu — un refroidissement à l'air ou, même, dans un four suffit ; deuxièmement, aucun durcissement ne se produit au cours d'un revenu isotherme prolongé, correspondant à un survenu classique.

Au lieu d'un durcissement classique par précipitation, on a invoqué un mécanisme du type désordre  $\rightarrow$  ordre, sans toutefois pouvoir révéler des raies de surstructure par diffraction X à cause des facteurs de structure

rapprochés des éléments cuivre, nickel et manganèse (1, 2).

Dans une première étude (3), nous avons confirmé qu'il existe une température critique au-dessus de laquelle l'alliage trempé ne durcit plus, tandis que l'alliage trempé-écroui perd simplement son écrouissage. Dans les trois types d'essais réalisés — analyses dilatométriques et thermique différentielles, évolution de la résistivité électrique — les effets étudiés sont plus intenses pour les alliages pseudo-binaires (NiMn stoechiométrique) ; de plus l'amplitude, la cinétique et la température critique de chaque effet augmente avec la teneur en NiMn stoechiométrique.

Une étude radiocristallographique des mêmes alliages (4), à l'état trempé et après divers revenus, nous a conduits à postuler une décomposition du type spinodal car la solution solide trempée est remplacée par deux phases dont la structure et les paramètres évoluent progressivement au cours du revenu, avant d'atteindre un état final stable :



Solution solide  
désordonnée  
(après trempe)  
c.f.c.

Solution solide  
désordonnée  
(riche en cuivre)  
c.f.c.

Phase ordonnée  
(pauvre en cuivre)  
t.f.c.

Manuscrit reçu le 16 octobre 1970. Centre de Recherches Métallurgiques de la Société Tréfinmétaux. GP-Argenteuil.

(\*) Ingénieur au Service des Etudes Basiques.

(\*\*) Chef du Groupe des Etudes Métallurgiques de Base.

(\*\*\*) Directeur adjoint du Centre de recherches.

La forme ordonnée (t.f.c. avec  $c/a = 0,95$ ) de l'alliage binaire NiMn (sans cuivre) est analogue à la phase CuAuI et elle se forme au cours de la trempe. Par contre, l'état stable (équilibre) de la phase  $\theta$  obtenue par décomposition des alliages pseudo-binaires Cu-NiMn est atteint d'autant plus lentement que la teneur en cuivre est élevée (4). On peut citer les chiffres suivants pour l'alliage 60-20-20 :

- après trempe à 800 °C phase  $\alpha$  (c.f.c. avec  $a = 3,660 \text{ \AA}$ )
- après trempe à 800 °C + revenu de 1500 h à 440 °C } phase  $\alpha'$  (c.f.c. avec  $a = 3,64 \text{ \AA}$ )  
+ phase  $\theta$  (t.f.c. avec  $a = 3,70 \text{ \AA}$   
 $c = 3,53 \text{ \AA}$   
 $c/a = 0,95$ )

Au cours du revenu à 440 °C, le rapport  $c/a$  pour la phase  $\theta$  s'approche graduellement de 0,95, valeur égale à celle trouvée pour  $\theta$  NiMn pur, tandis que le paramètre  $a$  de la phase  $\alpha'$  (c.f.c.) tend vers une valeur correspondant à celle trouvée pour la solution solide à environ 15 % NiMn. Ce dernier résultat est particulièrement significatif car les alliages pseudo-binaires contenant moins de 15 % NiMn ne durcissent plus. Soulignons, toutefois, que la mesure des paramètres cristallins ne permet pas de préciser avec certitude la composition des deux phases finales,  $\alpha'$  et  $\theta$ .

Les deux phases  $\alpha'$  et  $\theta$  sont très finement réparties sous forme de « microdomaines », de taille voisine de quelques centaines d'angströms, et ils sont épitaxiaux. En effet, la diffraction électronique donne lieu à un seul diagramme principal du fait des paramètres très rapprochés des deux phases, mais des taches de surstructure, d'intensité plus faible, ont été attribuées à la phase  $\theta$  ordonnée.

Dans les joints cohérents entre les deux phases  $\alpha'$  et  $\theta$  existe un désordre très faible ce qui explique, sans doute, la stabilité exceptionnelle de cette répartition très fine qui reste évidemment inaccessible au microscope optique et à la microsonde électronique (4).

MATÉRIAUX ET ESSAIS

Des tôles d'épaisseur 1,5 mm en alliage 60-20-20 ont été préparées à partir d'un plateau coulé d'épaisseur 60 mm, par la séquence suivante :

- Homogénéisation de 3 h à 900 °C ;
- Laminage à chaud, décapage, surfaçage (ép. 15 mm) ;
- Homogénéisation de 3 h à 600 °C (ou 800 °C), suivie d'une trempe dans l'eau froide ;
- Laminage à froid (ép. 1,5 mm).

Sur certains prélèvements, une homogénéisation-trempe supplémentaire à 600 °C (ou 800 °C) de durée 3 h a été faite aux épaisseurs 3,0 et 1,5 mm, de façon à obtenir les 6 états suivants :

- Trempe à 600 °C :  
 $T_{600} - T_{600}E_{50} - T_{600}E_{90}$
  - Trempe à 800 °C :  
 $T_{800} - T_{800}E_{50} - T_{800}E_{90}$
- } Réductions de 0,50 et 90 %

Analyse chimique (sur le plateau coulé).

|         | Cu   | Ni   | Mn   |
|---------|------|------|------|
| % poids | 63,5 | 19,5 | 17,0 |
| % atome | 61,0 | 20,2 | 18,8 |

Homogénéité.

En structure de fonderie, l'alliage étudié présente une ségrégation mineure importante, révélée par la microsonde électronique (voir fig. 1). Le pas des variations de titre correspond bien à la structure dendritique

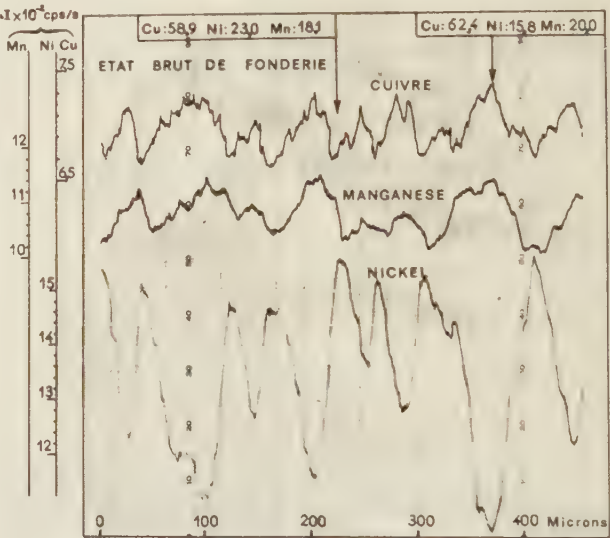


Fig. 1. — Enregistrements à la microsonde des teneurs atomiques Cu-NiMn au cours d'une traversée continue sur une structure de fonderie.  
(100 coups/s = 8,6 % Cu - 1,79 % Mn - 1,49 % Ni.

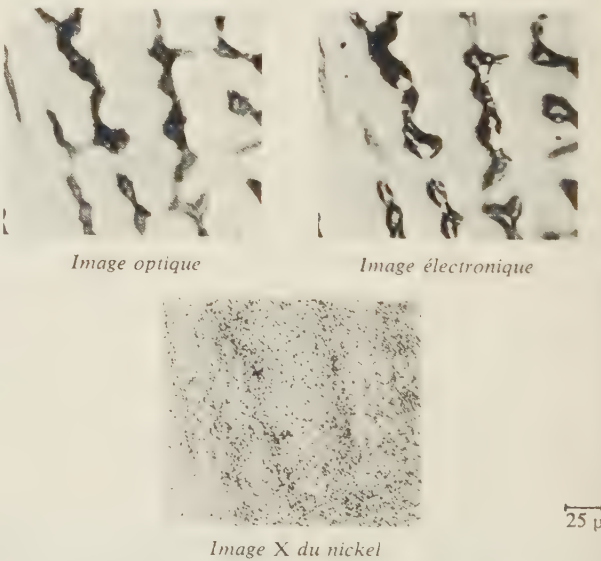


Fig. 2. — Images optique et électronique, et image X du nickel sur alliage Cu-NiMn en structure de fonderie.

(fig. 2), le cœur des dendrites étant plus riche en nickel et plus pauvre en cuivre et en manganèse.

Tout « vallonnement » des titres a disparu au stade de l'ébauche corroyée et homogénéisée, d'épaisseur 15 mm.

## RECRISTALLISATION DES ÉTATS TREMPÉS-ÉCROUIS

Une étude préliminaire de la recrystallisation a été faite sur des plaquettes de l'alliage trempé à 800 °C, laminé de 3 à 1,5 mm (Etat  $T_{800}E_{50}$ ), puis chauffé sous azote à 150, 250 ... ou 900 °C avant une trempe finale dans l'eau froide.

La figure 3 présente les résultats de mesures de dureté (HV : charge 1 kg) sur ces plaquettes, sous forme de courbes isochrones de 10 mn, 3 h, 96 h et 1 024 h de traitement (Etats  $T_{800}E_{50}R$ ). On constate que la température critique (530 °C) de cet alliage délimite deux domaines de comportement très différent :

— jusqu'à 500 °C environ, c'est le durcissement par revenu qui prédomine sur tout adoucissement de l'écroutissage et aucune trace de recrystallisation n'a été décelée après les traitements les plus longs (1 024 h). Certes les évolutions de dureté et de structure sont négligeables après les revenus à 150 °C, mais cela est attribué à une vitesse de diffusion très lente ;

— au-dessus de 530 °C, l'alliage perd rapidement tout écroutissage par suite d'une recrystallisation, puis d'une croissance homogène des nouveaux grains. (D'ailleurs, l'adoucissement supplémentaire mais faible que l'on observe en portant la température de recuit de 600 à 900 °C est associé à la seule croissance des grains, car la recrystallisation est totale après 10 mn à 600 °C.)

Dans l'intervalle 500-530 °C environ, les mécanismes sont moins évidents ; nous en reparlerons plus loin.

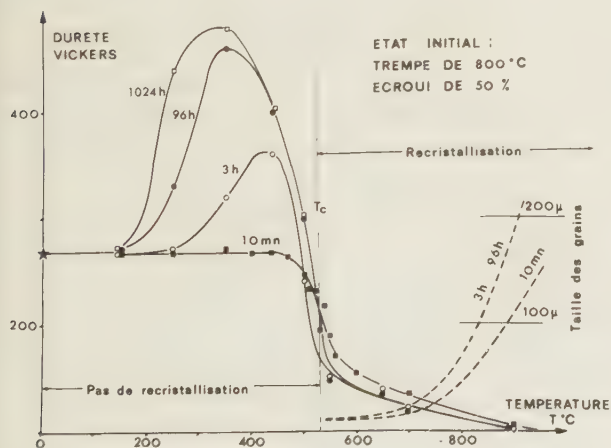


Fig. 3. — Evolution de la dureté des états TER et de la taille des nouveaux grains avec la température de revenu, pour différentes durées.

L'étude du recuit isotherme à 550 °C permet de révéler un stade de restauration, précédant la recrystallisation propre de l'alliage. La figure 4 montre sous forme de courbes microdureté/durée de chauffage l'évolution des zones recrystallisées et des zones restaurées (texture de déformation), ainsi que la taille moyenne des nouveaux grains.

Aucun germe nouveau n'a été décelé après 30 s ou 45 s de chauffage (bain de sels fondus), tandis que la recrystallisation était totale après 10 mn à 550 °C. Enfin la figure 5 illustre un état mixte après un chauffage de 2 mn à 550 °C : en plus des grains recrystallisés, maclés et sans dislocations, on observe une matrice de sous-grains plus ou moins perfectionnés.

En résumé, il apparaît donc que :

- La recrystallisation classique est fortement inhibée au-dessous de  $T_c$  (530 °C) ;
- Les états revenus à 500 °C, bien que sensiblement moins durs que ceux revenus à 440 °C, conservent également des grains dans leur forme initiale, déformée ;
- La cinétique de recrystallisation devient très rapide au-dessus de  $T_c$ , température limite des revenus durcissants, et la restauration préalable est alors difficile à saisir.

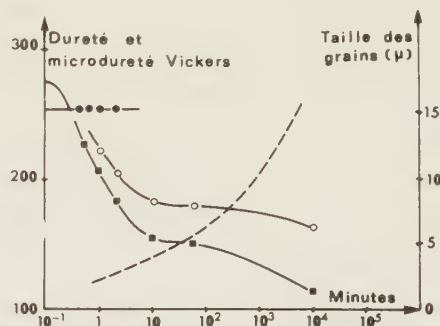


Fig. 4. — Evolution de la dureté et de la microdureté des différentes plaques avec le temps de recuit à 550 °C. Etat initial écroui de 75 %.

- grains recrystallisés : semi-microdureté.
- grains écrouis : microdureté.
- grains recrystallisés : microdureté.
- diamètre moyen des grains recrystallisés.

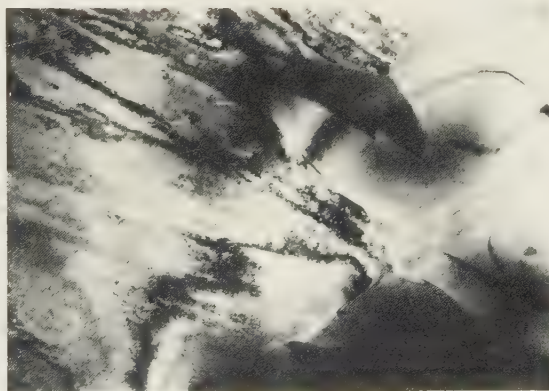


Fig. 5. — Etat revenu 2 mn à 550 °C. (× 10 000).

## REVENUS ISOTHERMES A 150-500 °C

Des revenus isothermes, de durées allant jusqu'à 3 000 h, ont été faits à 150, 250, 350, 440 et 500 °C sur l'alliage trempé et sur l'alliage trempé-écroui (Etats  $T_{800}$  et  $T_{800}$ , avec et sans réductions de 50 % et 90 %).

Les revenus de courte durée (32 h ou moins) ont été réalisés sous azote tandis que les revenus de plus longue durée ont été faits dans un tube en pyrex, scellé sous vide primaire. Chaque revenu a été terminé par une trempe afin d'empêcher toute évolution structurale lors d'un refroidissement plus lent.

### Evolution des propriétés mécaniques.

Les propriétés mécaniques de l'alliage 60-20-20 ont été mesurées sur des éprouvettes plates, de section  $5,0 \times 1,5$  mm. La figure 6 montre les évolutions de dureté HV (charge 1 ou 2 kg) en fonction de la durée du revenu isotherme pour les deux états  $T_{800}$  et  $T_{800}E_{50}$ , tandis que la figure 7 (a, b, c, d) présente les valeurs cor-

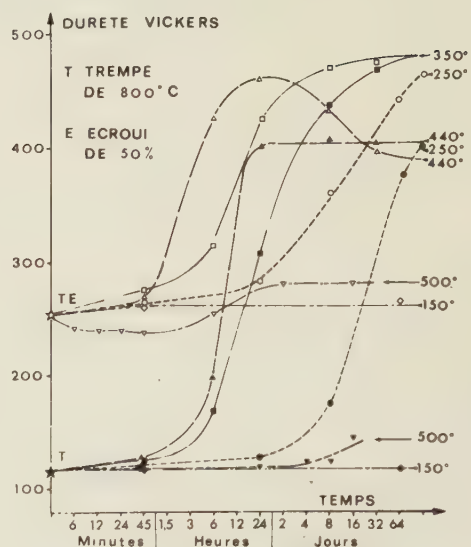
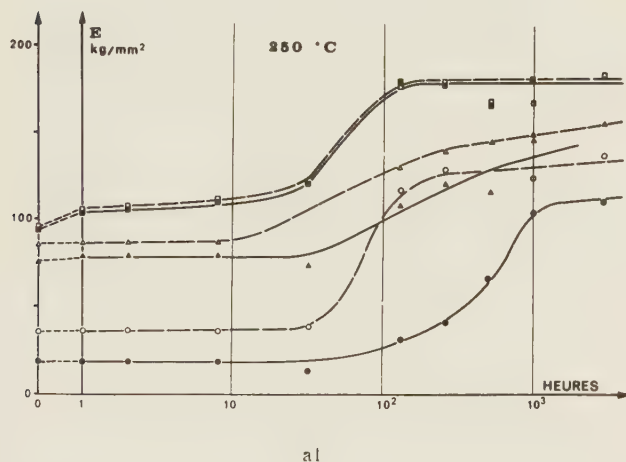
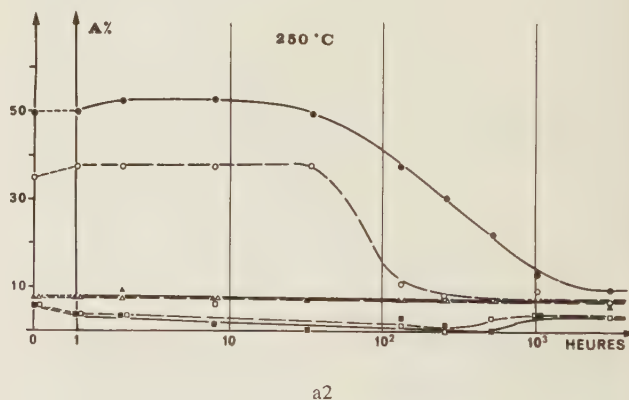


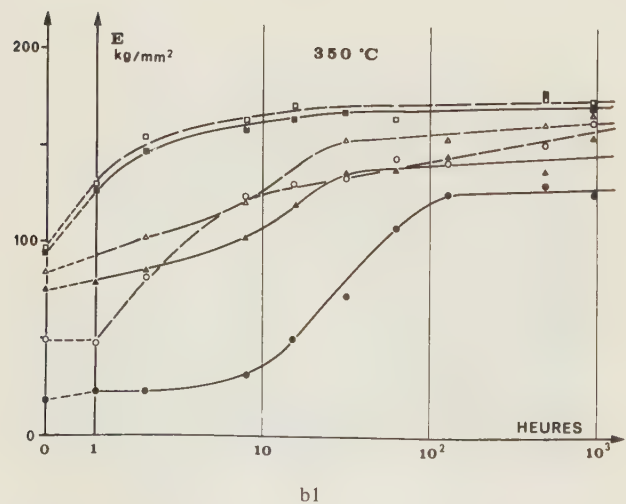
Fig. 6. — Evolution de la dureté en fonction du temps de revenu à différentes températures pour des états trempés de 800 °C et trempés-écrouis de 50 %.



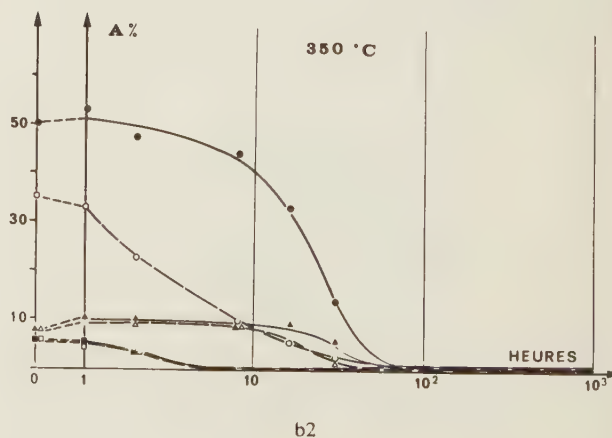
a1



a2



b1



b2

respondantes de  $E_{0,2}$  et de  $A\%$  (sur  $5,65 \sqrt{\text{section}}$ ) pour les 6 états :  $T_{800} - T_{800}E_{50} - T_{800}E_{90}$  et  $T_{600} - T_{600}E_{50} - T_{600}E_{90}$ .

Soulignons les points suivants :

a) le durcissement des états trempés ( $T_{800}$  et  $T_{600}$ ) s'accélère de façon classique avec la température (150 à 440 °C) ; en particulier, on note qu'un maximum de dureté ( $HV \approx 400$ ) a été atteint à 440 °C, tandis qu'à 350 °C et à 250 °C le durcissement ne paraît pas être terminé même après 64 jours de traitement. Enfin, à 150 °C, aucune évolution structurale ni durcissement significatif ne se reproduit après 3 000 h (125 jours) de revenu : la diffusion est sans doute trop lente ;

b) l'effet principal d'un écrouissage intermédiaire entre trempe et revenu est de faire amorcer plus vite le durcissement, mais l'effet s'estompe progressivement en augmentant la température de revenu (250 à 440 °C). Ainsi, la dureté des états  $T_{800}$  et  $T_{800}E_{50}$  plafonne vers un même niveau après un revenu prolongé à 440 °C ; d'ailleurs, un adoucissement indiscutable de l'état écroui

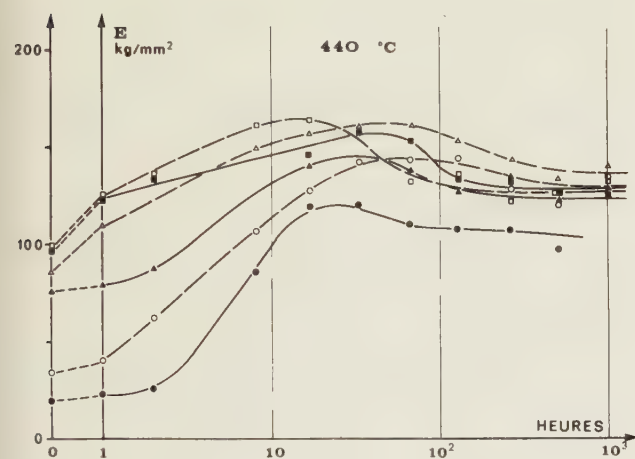
se produit entre 24 h et 32 jours de traitement. Par contre, pour les deux températures 350 et 250 °C, la dureté des états écrouis ( $T_{800}E_{50}R$ ) reste supérieure à celle des états trempés ( $T_{800}R$ ) bien plus longtemps ;

c) le comportement à 500 °C (proche de  $T_c = 530$  °C) reste exceptionnel. D'une part, les états trempés ne durcissent guère (alternativement, ils présentent une période d'incubation très longue) ; d'autre part, après un écrouissage (50 ou 90 % de réduction), l'alliage retrouve une aptitude au durcissement non négligeable ;

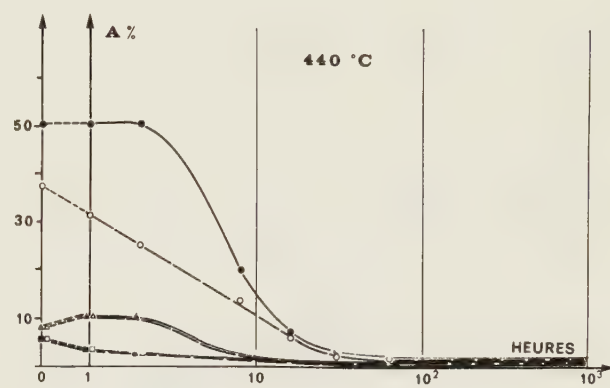
d) baisser la température d'homogénéisation (trempe de 800 à 600 °C) fait accélérer le durcissement surtout à 250 °C et à 350 °C et, ceci, du fait que les grains sont plus fins (voir paragraphe 4.3.1).

L'ensemble des résultats sur la cinétique du durcissement et de l'adoucissement partiel des états écrouis peut être représenté sous forme de courbes « température - temps - transformation » (voir fig. 8), d'où il ressort que :

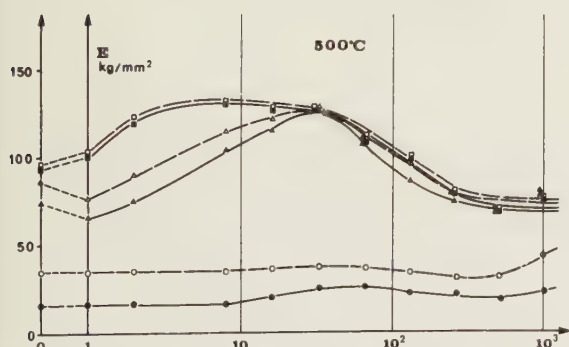
— la vitesse maximale de durcissement se produit



c1



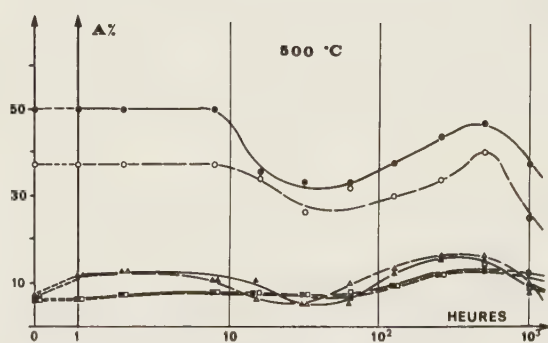
c2



REVENUS ISOTHERMES - LIMITE ELASTIQUE

| ECROUISSAGE      | 0% | 50% | 90% |
|------------------|----|-----|-----|
| TREMPE DE 600 °C | ○  | △   | □   |
| TREMPE DE 800 °C | ●  | ▲   | ■   |

d1



REVENUS ISOTHERMES - ALLONGEMENT

| ECROUISSAGE      | 0% | 50% | 90% |
|------------------|----|-----|-----|
| TREMPE DE 600 °C | ○  | △   | □   |
| TREMPE DE 800 °C | ●  | ▲   | ■   |

d2

Fig. 7. — Evolution de la limite élastique à 0,2 % ( $E$ ) et de l'allongement ( $A\%$  sur  $5,65 \sqrt{\text{section}}$ ) en fonction de la durée de revenu :

7a) à 250 °C ;  
7b) à 350 °C ;  
7c) à 440 °C ;  
7d) à 500 °C.

vers 400-450 °C, aussi bien pour les états trempés que trempés-écrouis ;

— un écrouissage intermédiaire (90 % de réduction) fait fortement diminuer la période d'incubation.

Enfin, on note que l'allongement de rupture de l'alliage 60-20-20 diminue gravement lorsque la limite élastique devient très élevée. Néanmoins, les chiffres suivants (tabl. I) font ressortir un avantage intéressant pour les états revenus à 250 °C, modérément écrouis ou non :

TABLEAU I  
Propriétés mécaniques de l'alliage 60-20-20  
pour différents états revenus

| Etat — Durée de revenu *                    | Propriétés mécaniques  |                                        |          |                   |
|---------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------|----------|-------------------|
|                                             | R(kg/mm <sup>2</sup> ) | E <sub>0,2</sub> (kg/mm <sup>2</sup> ) | HV       | A % (sur 5,65 √S) |
| TR <sub>440</sub> — 32 h                    | ** ( 127<br>145        | 121<br>141                             | 400<br>— | 3,5<br>1,5        |
| TE <sub>90</sub> R <sub>440</sub> — 32 h    | 160                    | 158                                    | 470      | 1,5               |
| TR <sub>250</sub> — 1 024 h                 | ** ( 145<br>163        | 107<br>123                             | 400<br>— | 13<br>9,5         |
| TE <sub>50</sub> R <sub>250</sub> — 1 024 h | 160                    | 145                                    | 450      | 7,5               |
| TE <sub>90</sub> R <sub>250</sub> — 1 024 h | 185                    | 180                                    | —        | 3,5               |

— E<sub>50</sub> et E<sub>90</sub> : signifient des réductions de 50 et 90 %.

\* — R<sub>250</sub> et R<sub>440</sub> : signifient des revenus à 250 et 440 °C.

\*\* Les deux valeurs correspondent à l'alliage trempé respectivement à 800 °C (ligne supérieure) et à 600 °C (ligne inférieure). Pour les états trempés-écrouis, la température d'homogénéisation/trempe — 600 ou 800 °C — n'a pratiquement pas d'effet.

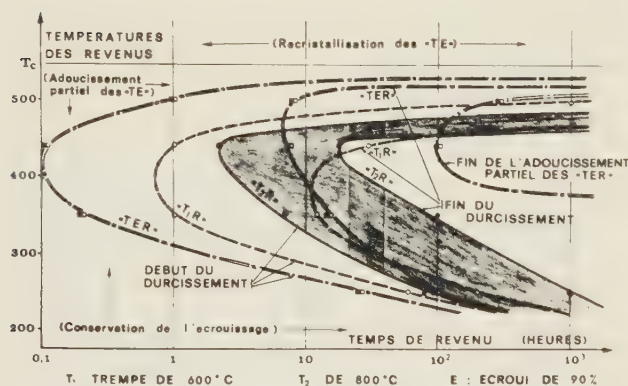


Fig. 8. — Courbes T.T.T. des revenus isothermes.

### Evolution de la résistivité électrique.

L'évolution de la résistivité électrique de l'alliage 60-20-20 a été suivie sur des fils trempés, d'abord en fonction de revenus isothermes de durée limitée (18 h environ), puis au cours d'une montée en température à vitesse constante. Le fil éprouvette, enroulé sur une bobine en céramique, a été chauffé sous azote et alimenté par un courant d'intensité constante (1 mA). La différence de potentiel entre les deux extrémités du fil, ainsi que sa température, ont été enregistrées.

Compte tenu du coefficient de température ( $\alpha$ ) très faible pour cet alliage, les différences de potentiel ont été directement converties en valeurs de résistivité en

comparant la valeur enregistrée en fin d'essai à 20 °C avec la résistivité mesurée au pont de Thomson.

Les courbes de la figure 9 montrent l'évolution de la résistivité électrique :

— pour les états  $T_{600} - T_{800} - T_{600}E_{90} - T_{800}E_{90}$ , en fonction d'un revenu à 440 °C jusqu'à 18 h, puis au cours d'une montée de 440 à 740 °C environ, à 80 °C/h (en haut) ;

— pour un seul état trempé  $T_{600}$ , en fonction de la durée de revenu à 500, 440 ou 350 °C, puis au cours d'une montée à 80 °C/h (en bas).

### Revenus isothermes.

La résistivité électrique diminue dès le début des revenus à 440 °C : il n'existe aucune période d'incubation comme pour l'évolution des propriétés mécaniques. L'effet de l'écrouissage intermédiaire est d'accélérer cette baisse de résistivité, tandis qu'une diminution de la température de trempe a le même effet (voir tabl. II).

Pour les autres températures de revenu, 500 et 350 °C, la résistivité diminue également dès le début du revenu mais *plus lentement*, surtout à 500 °C.

Ces résultats peuvent s'interpréter en termes d'une décomposition en deux phases  $\alpha' + \theta$ , dont la résistivité spécifique d'après Dahl et Dreyer (2) serait de 30 et 75  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  respectivement. Ainsi, après décomposition totale, la résistivité de l'alliage 60-20-20 serait la moyenne pondérée de ces valeurs, c'est-à-dire 43  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ .

Dans les essais décrits, le chiffre le plus bas de 53  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  correspond à l'état  $T_{600}E_{90}R_{440}$  ; il est donc

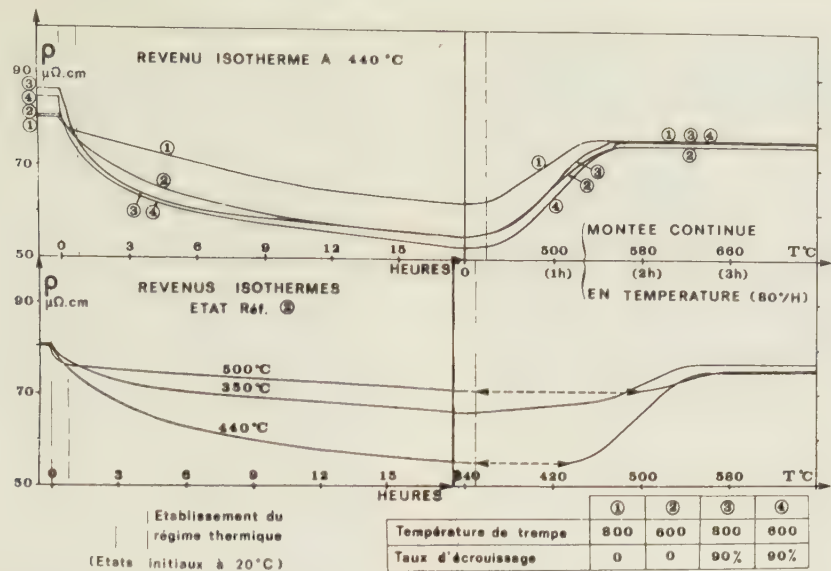


Fig. 9. — Evolution de la résistivité au cours de revenus isothermes, à partir d'états T et TE, puis au cours d'une montée continue en température.

TABLEAU II  
Valeurs mesurées de résistivité électrique avant et après le revenu de 18 h à 440 °C.

| Etat initial                     | Résistivité électrique (μ Ω . cm) |                    |                     |                   |
|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|---------------------|-------------------|
|                                  | Par différence de potentiel       |                    | Par pont de Thomson |                   |
|                                  | avant revenu<br>*                 | après revenu<br>** | avant revenu<br>*   | après revenu<br>* |
| T <sub>600</sub>                 | 81                                | 55                 | 86,9                | 54,3              |
| T <sub>500</sub>                 | 81                                | 63                 | 87,6                | 58,2              |
| T <sub>600</sub> E <sub>90</sub> | 85                                | 53                 | 88,5                | 50,9              |
| T <sub>500</sub> E <sub>90</sub> | 87                                | 55                 | 88,2                | 52,8              |

\* Mesures faites à 20 °C.      \*\* Mesures faites à 440 °C (coefficient de température α très faible).

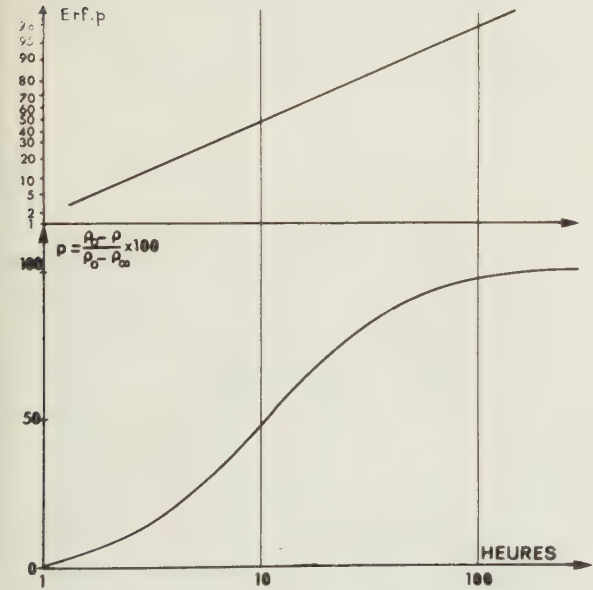


Fig. 10. — En haut : Représentation gausso-logarithmique.  
En bas : Evolution de la quantité  $p = 100 (p_0 - p) / (p_0 - p_x)$ .  
Taux de décomposition au cours d'un revenu isotherme de longue durée à 440 °C. (Etat initial trempé de 800 °C).

probable que des revenus plus prolongés donnent une décomposition encore plus avancée.

La figure 10 montre la diminution relative de résistivité en fonction de la durée de revenu à 440 °C (jusqu'à 300 h). La linéarité de la représentation gausso-logarithmique suggère qu'une seule réaction de décomposition est en cause à cette température.

Montée linéaire en température (80° C/h)

La résistivité croît progressivement dès le début de la montée en température, mais elle plafonne au-delà de la température critique (530 °C). Ensuite, la pente des courbes reflète le coefficient de température (α) très faible.

Notons que la valeur de T<sub>c</sub>, relevée à l'intersection de la plus forte et de la plus faible pentes des courbes, peut être considérée comme constante et indépendante de l'état initial - trempé à 800 ou 600 °C, écroui ou non, puis revenu à 350, 440 ou 500 °C.

L'accroissement de la résistivité électrique lors de la montée à vitesse constante (de la température de revenu

jusqu'à la température critique) est attribué à une inter-diffusion entre les deux phases  $\alpha'$  et  $\theta$  dont la composition va en se rapprochant; simultanément, le degré d'ordre dans la phase  $\theta$  doit diminuer à mesure qu'elle s'enrichit en cuivre.

Compte tenu des distances de diffusion très courtes, correspondant à la taille des microdomaines épitaxiaux, il est probable que l'équilibre est maintenu pendant toute la montée en température — ce qui justifie, *a posteriori*, la détermination expérimentale de  $T_c$  par le chauffage lent d'états quasi-totalement décomposés.

### Evolutions structurales.

Cette étude concerne des échantillons d'épaisseur 1,5 mm (microscope optique) et d'épaisseur 0,25 mm (microscope électronique - lames minces). Les traitements thermiques ont été faits simultanément sur ces échantillons et sur les éprouvettes déjà considérées.

### Etats trempés et trempés-écrouis ( $T$ et $TE$ ).

L'alliage trempé présente des grains équiaxes, homogènes et souvent maclés, avec quelques insolubles du type inclusions d'oxyde. La température d'homogénéisation avant trempe a un effet notable sur la taille moyenne des grains (fig. 3). Nous avons choisi la température de 800 °C pour mieux faire ressortir le rôle des joints de grains dans la décomposition par revenus.

Après 50 % de réduction (Etat  $T_{800}E_{50}$ ), on continue d'identifier les grains individuels, déformés, qui renferment des traces nombreuses de glissement. Par contre, après 90 % de réduction, la structure granulaire a été fortement morcelée par des cisaillements intenses en rapport avec les contraintes macroscopiques de laminage, tandis que des fibres parallèles à la direction de laminage seraient probablement des grains fortement déformés (voir fig. 11). Cette structure est tout à fait analogue à celle du laiton 70/30, laminé de 90 % (5).



Fig. 11. — Etat  $T_{800}E_{90}$ .  
Attaque au persulfate d'ammonium. ( $\times 280$ ).

### Etats trempés-revenus à 150-440 °C (sans écrouissage).

Aucune évolution structurale ni changement significatif de dureté n'ont été relevés après des revenus à 150 °C allant jusqu'à 3 000 h.

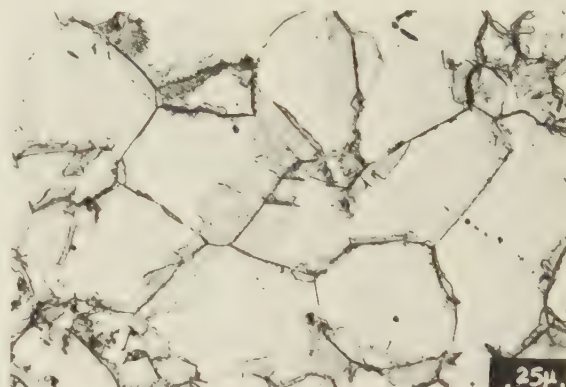


Fig. 12a. — Etat  $T_{800}R_{250}$  — 128 h.  
Attaque au persulfate d'ammonium. ( $\times 280$ ).



Fig. 12b. — Etat  $T_{800}R_{250}$  — 1 024 h.  
Attaque au persulfate d'ammonium. ( $\times 280$ ).

Pour tout revenu à 250, 350 ou 440 °C, la décomposition part des joints de grains de trempe d'autant plus rapidement que la température est élevée mais, tandis que ce phénomène s'arrête pratiquement après 16 h à 440 °C (voir fig. 14a), il progresse lentement à 250 °C pour gagner finalement la totalité des grains (voir fig. 12a, b). A 350 °C, ce type de décomposition progresse bien plus rapidement qu'à 250 °C mais, après 1 024 h de traitement, il subsiste de rares zones non décomposées (voir fig. 13a, b).

L'examen au microscope électronique des bandes intergranulaires de décomposition révèle deux phases lamellaires, finement réparties et très orientées (épaisseur d'environ 250 Å) — voir figure 14a.

La diffraction électronique sur de telles plages fait ressortir trois faits importants :

— d'abord, on obtient une seule famille de taches principales, avec des taches de surstructure peu intenses.

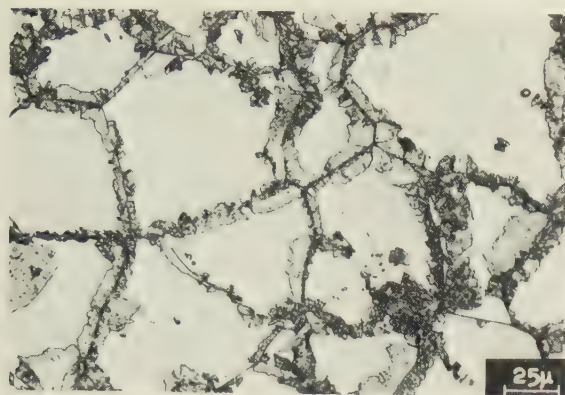


Fig. 13a. — Etat  $T_{800}R_{350}$  — 16 h  
Attaque au persulfate d'ammonium. ( $\times 280$ ).

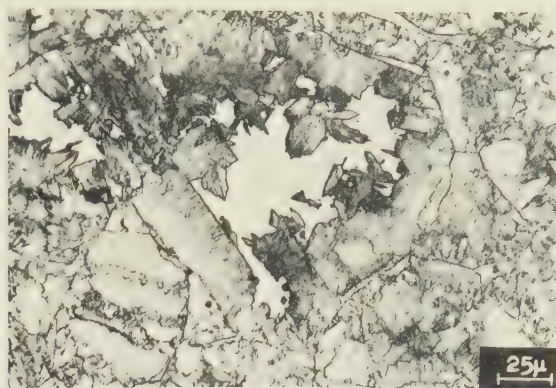


Fig. 13b. — Etat  $T_{800}R_{350}$  — 1 024 h.  
Attaque au persulfate d'ammonium. ( $\times 280$ ).

Ce résultat s'explique par l'épitéxie remarquable entre les deux phases  $\alpha'$  et  $\theta$ , de paramètres très voisins (4) ;

— la famille de taches principales révèle une orientation des bandes (obtenues au début de la décomposition) identique à celle du grain contigu et *non* du grain qui est en train d'être consommé par la décomposition progressant à partir du joint. On en conclut que la

plage décomposée se développe au cours d'une migration des joints ;

— l'orientation préférentielle des deux phases  $\alpha'$  et  $\theta$  conduit à des joints entre phases, toujours contenus dans un plan de la famille  $\{110\}$ .

L'intérieur des grains ne paraît nullement évoluer à 250 et à 350 °C avant d'être gagné par la décomposition

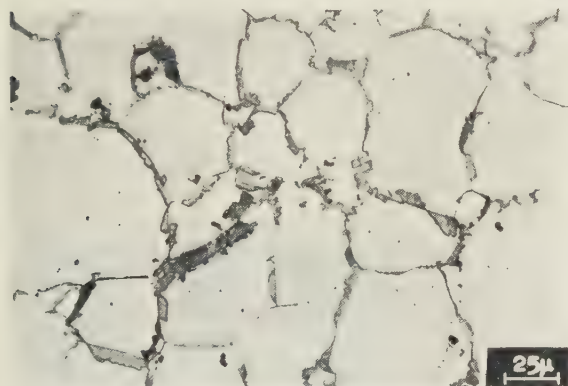


Fig. 14a. — Etat  $T_{800}R_{440}$  — 16 h  
Attaque au persulfate d'ammonium. ( $\times 280$ ).

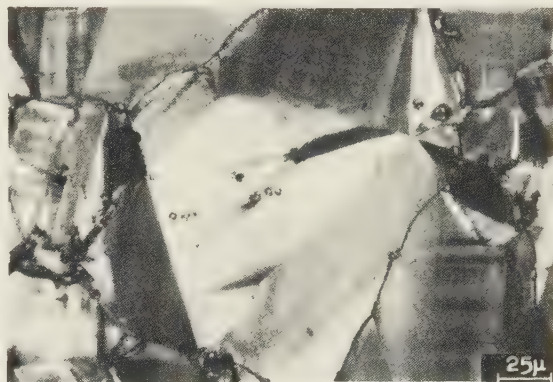


Fig. 14c. — Etat  $T_{800}R_{440}$  — 1 024 h.  
Attaque au persulfate d'ammonium. Lumière polarisée. ( $\times 280$ ).

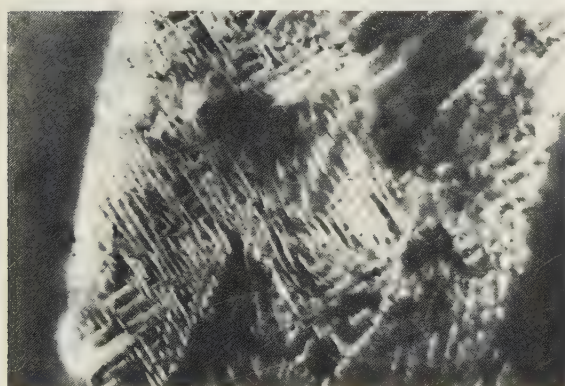


Fig. 14b. — Etat  $T_{800}R_{440}$  — 16 h.  
Examen par transmission. ( $\times 40\,000$ ).

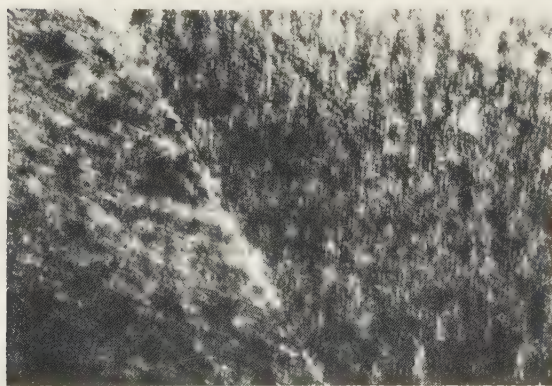


Fig. 14d. — Etat  $T_{800}R_{440}$  — 1 024 h  
Examen par transmission. ( $\times 20\,000$ ).

qui progresse à partir des joints ; par contre, le revenu à 440 °C fait développer des striations nombreuses dans les grains rappelant l'aspect d'un « tissu écossais », en lumière polarisée (fig. 14b).

Grâce à la présence de macles fréquentes du type  $\{111\}$ , une analyse stéréographique des stries montre qu'elles sont également parallèles aux plans  $\{110\}$ .

La structure correspondante au microscope électronique (fig. 14d) suggère que les stries sont liées à une action sur la lumière polarisée des deux phases  $\alpha'$  et  $\theta$ , très fines, régulières et orientées. On peut noter aussi qu'une amorce de la décomposition à l'intérieur des grains est révélée après 24 h à 440 °C par un aspect « grêlé » (fig. 14c).

Ainsi, la décomposition distincte de l'intérieur des grains à 440 °C présente les mêmes caractéristiques que celle qui s'amorce précocement aux joints à 250, 350 et 440 °C mais, à cette dernière température, c'est la première qui prédomine. Il semble donc que la vitesse de diffusion est sensiblement plus rapide dans les zones intergranulaires à 250 et 350 °C, mais qu'elle devient plus homogène à 440 °C.

Des mesures de microdureté HV sur les différents types de structure montrent que :

a) A 250 °C, les zones de décomposition intergranulaires s'approchent d'un durcissement maximal (HV  $\approx$  380) pendant que l'intérieur non décomposé des grains n'a guère changé.

b) A 440 °C, les bandes intergranulaires ont une dureté HV  $\approx$  340 après 1 024 h de chauffage, tandis que l'intérieur des grains est sensiblement plus dur (HV  $\approx$  450).

c) A 350 °C, la situation est intermédiaire.

L'ensemble de ces résultats suggère que la décomposition discontinue à partir des joints de grains est vite arrêtée à 440 °C, du fait que la décomposition homogène dans les grains devient plus rapide. Par contre, à 250 et à 350 °C, la croissance préférentielle de la décomposition à partir des joints prédomine. D'ailleurs, l'existence de deux types de décomposition, de cinétiques distinctes, est confirmée par les mesures de microdureté.

### **Etats trempés-écrouis-revenus à 150-440 °C.**

L'influence d'un écrouissage intermédiaire n'est pas évidente sur l'alliage revenu à 150 °C, car aucune évolution n'a été décelée sur les 3 000 h de revenu étudiées.

Pour les revenus à 250 et 350 °C, la décomposition discontinue gagne la totalité de l'échantillon mais elle est amorcée non seulement par les joints de grains, mais aussi par les très nombreuses stries de déformation. Ainsi, une augmentation de la réduction intermédiaire de 50 à 90 % a pour effet d'affiner encore la structure finale (voir fig. 15).

A 440 °C, une décomposition précoce intéresse les zones intergranulaires et les stries de déformation mais ce phénomène ne paraît pas progresser au-delà de 1 h de revenu car la matrice des grains, peu striée, subit une décomposition homogène (voir fig. 16a et b).

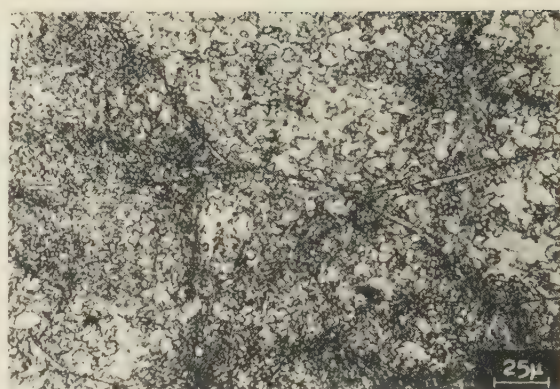


Fig. 15. — Etat  $T_{800}E_{50}R_{350}$  — 1 024 h.  
Attaque au persulfate d'ammonium. ( $\times 280$ ).

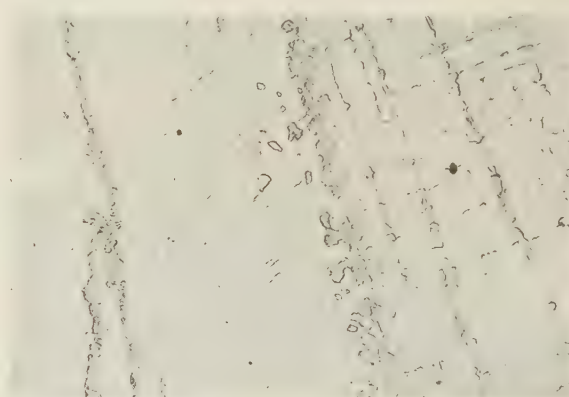


Fig. 16a. — Etat  $T_{800}E_{50}R_{440}$  — 16 h  
Examen par réplique. ( $\times 2\,500$ ).

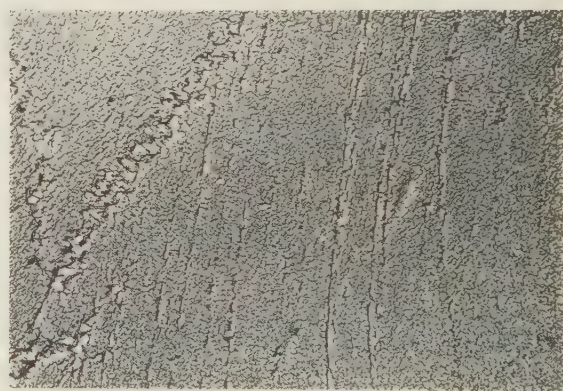


Fig. 16b. — Etat  $T_{800}E_{50}R_{440}$  — 1 024 h.  
Examen par réplique. ( $\times 2\,500$ ).

D'une façon générale, il nous manque des observations fort utiles sur des états écrouis par transmission car nous n'avons pas réussi à préparer des lames minces satisfaisantes. En particulier, la décomposition homogène en  $\alpha' + \theta$  n'est guère révélée au microscope optique, et l'évolution de structure correspondant à la perte d'écrouissage des états  $T_{300}E_{R_{440}}$  n'a pas été clairement mise en évidence. Une comparaison des courbes pour

les états  $TR_{440}$  et  $TER_{440}$  (fig. 6) montre que l'écrouissage est progressivement perdu à partir de 24 h de chauffage à 440 °C. Les deux micrographies (fig. 16a et b) illustrant les structures sur répliques des états  $T_{800}E_{50}R_{440}$  - 16 h et  $T_{800}E_{50}R_{440}$  - 1 024 h confirment que la décomposition discontinue à partir des stries de déformation a joué un rôle très secondaire, tandis que l'évolution de la matrice pourrait bien correspondre à l'ajustement progressif de la composition des phases  $\alpha'$  et  $\theta$ , accompagné d'une croissance modérée des microdomaines.

En somme, l'influence principale d'un écrouissage intermédiaire sur les structures de revenu à 250 et à 350 °C est d'accélérer la décomposition discontinue en fournissant des sites privilégiés en plus des joints de grains ; par contre, l'écrouissage affecte très peu la structure de décomposition et la cinétique du durcissement pendant la première partie du revenu à 440 °C (durée 16 h) : la décomposition homogène de la matrice reste plus rapide que la décomposition discontinue accélérée à partir des joints et des stries de déformation.

### Etats revenus à 500 °C (avec et sans écrouissage).

De même que les variations de propriétés mécaniques et de résistivité électrique, l'évolution de la microstructure au cours des revenus à 500 °C est très différente de celle trouvée après des revenus à 250-440 °C.

Pour les états trempés - revenus ( $T_{800}R_{500}$ ), on observe une précipitation discontinue classique de particules discrètes de phase  $\theta$  accompagnées de lunules claires de phase  $\alpha'$ , provenant d'un appauvrissement local en NiMn de la matrice trempée ( $\alpha$ ) — voir Annexe I pour l'analyse à la microsonde des phases  $\alpha'$  et  $\theta$ .

L'absence fréquente d'un joint net entre les lunules  $\alpha'$  et le grain contigu  $\alpha$  suggère qu'une migration locale du joint se produit en même temps que la précipitation. Enfin, cette répartition de particules  $\theta$  et de lunules appauvries ne ressemble nullement à la décomposition discontinue, très fine et orientée, que l'on observe après des revenus à 250-440 °C. De plus, l'intérieur des grains ne présente aucun signe d'une modification structurale, même après 1 024 h à 500 °C (voir fig. 17).



Fig. 17. — Etat  $T_{800}R_{500}$  — 1 024 h.  
Attaque au persulfate d'ammonium. ( $\times 550$ ).

La taille des particules et des zones appauvries en NiMn indique une certaine coalescence en prolongeant le revenu à 500 °C (1 024 h). Quant à l'intérieur des grains, de rares précipités fins se forment probablement sur des défauts accidentels, mais la zone étroite d'appauvrissement qui devrait les entourer n'apparaît pas clairement au microscope ; quoi qu'il en soit, la majeure partie des grains (intérieurs) paraît rester en solution solide métastable  $\alpha$ .

L'effet d'un écrouissage important entre trempe et revenu (50 ou 90 % de réduction) est de faire généraliser la précipitation de phase  $\theta$ , bien que les précipités restent sensiblement plus gros aux joints et aux stries de déformation (voir fig. 18).

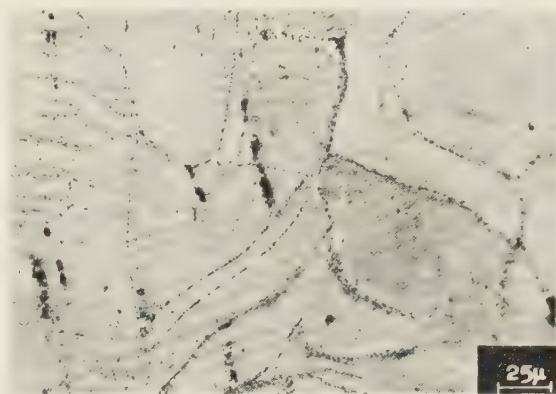


Fig. 18. — Etat  $T_{800}E_{50}R_{500}$  — 1 024 h.  
Attaque au persulfate d'ammonium. ( $\times 280$ ).

## DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Dans un article important publié en 1968, Cahn (6) a traité la théorie de la décomposition spinodale du point de vue du métallurgiste et il a été amené à considérer l'extension de cette théorie à la séparation de deux phases, dont l'une ordonnée, à partir d'alliages à plusieurs composants. De la seconde partie de l'article, surtout, se dégagent des conclusions ou prévisions d'un intérêt évident pour l'étude actuelle. En particulier, de tels alliages doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- a) une aptitude à développer d'une façon régulière des précipités cohérents, très fins et ordonnés, de tels arrangements étant très stables vis-à-vis de la coalescence ;
- b) une insensibilité aux défauts structuraux (décomposition spinodale) : même si de tels défauts accélèrent la formation de germes classiques (précipitation) au cours d'un refroidissement, leur croissance doit cesser dès que l'alliage passe au-dessous de la limite spinodale ;
- c) une suppression de toute autre transformation dépendant de la diffusion pendant la décomposition spinodale.

Il nous paraît que l'apparition progressive des deux phases  $\alpha'$  et  $\theta$ , de structure et de paramètres qui évoluent vers un état final stable, permet d'employer le terme

« décomposition de type spinodal ». Néanmoins préférons-nous limiter ce terme à une décomposition intéressant simultanément la quasi-totalité de l'échantillon (par exemple Etats TR<sub>440</sub>). Les trois autres termes à employer sont définis comme suit :

1. *Décomposition discontinue* où il s'agit d'une décomposition accélérée en microdomaines épitaxiaux, dépendant d'une diffusion locale plus rapide (par exemple aux stries de déformation et aux joints de grains, souvent accompagnée de migrations locales de ces derniers).

2. *Précipitation homogène* (ou continue) correspondant au terme classique pour une précipitation généralisée de composition constante, avec appauvrissement progressif de la matrice en éléments d'addition (par exemple Etats TER<sub>500</sub>).

3. *Précipitation discontinue* correspondant à la définition classique et, dans le cas des alliages étudiés (Cu-NiMn), rappelant l'alliage Al-4 % Cu, où la formation de précipités riches en cuivre peut s'accompagner d'un « light phenomenon » ou de lunules (7) (par exemple Etats TR<sub>500</sub>).

Dans le cas des structures en « microdomaines cohérents ou épitaxiaux », la seule preuve directe d'une coexistence des phases ( $\alpha' + \theta$ ) vient de la diffraction X, car l'échelle très fine de ces structures n'est accessible ni au microscope optique, ni à la sonde électronique. On peut toutefois ajouter que l'étude par microscopie électronique est tout à fait en accord avec cette interprétation.

Par contre, l'évidence pour une précipitation classique à 550 °C (discontinue ou homogène, suivant les cas) vient surtout des analyses à la sonde électronique mais, bien entendu, le microscope optique révèle des structures tout à fait analogues à celles d'autres alliages bien connus.

Enfin, le résultat des mesures de résistivité électrique ne doit pas être négligée, car tous les revenus sur l'alliage trempé conduisent à une certaine diminution. Cependant, pour les revenus à 500 °C (durée 18 h), la diminution faible serait en accord avec une précipitation discontinue n'intéressant qu'une proportion mineure de l'alliage. Par contre, pour une même durée de 18 h à 440 °C, la résistivité diminue de 86,9  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  (Etat T<sub>800</sub>) jusqu'à 54,3  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  (Etat T<sub>800</sub>R<sub>440</sub>), tandis que la moyenne pondérée correspondant à une décomposition totale en ( $\alpha' + \theta$ ) est de 43  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ . Aussi bien la diffraction X que le microscope électronique révèlent une évolution sensible de la structure au-delà de 18 h.

En reprenant successivement les trois températures de revenu 250, 440 et 500 °C, on peut conclure de la façon suivante :

a) le durcissement *par revenu* à 250 °C peut être attribué à une seule *décomposition discontinue* en microdomaines épitaxiaux ( $\alpha' + \theta$ ) qui progresse à partir des joints de grains dans le cas des échantillons trempés et, de plus, à partir des stries de déformation dans les échantillons écrouis. Etant donné qu'une partie importante d'un écrouissage intermédiaire est retenue au cours

du revenu des états trempés-écrouis (jusqu'à 3 000 h au moins), nous sommes amenés à postuler que les dislocations ont été « consommées » dans un processus d'affinement des microdomaines ;

b) le durcissement à 440 °C devient plus rapide et s'associe à une *décomposition homogène* de la masse de l'alliage en microdomaines épitaxiaux  $\alpha' + \theta$ . Certes, il persiste des traces d'une décomposition discontinue dans les joints de grains, mais c'est à 440 °C que l'on isole le mieux une décomposition de type spinodal. Il est important de noter qu'un écrouissage intermédiaire a très peu d'effet sur la cinétique de durcissement et sur les évolutions structurales, ce qui vient confirmer la prédiction de Cahn, à savoir que la décomposition spinodale serait insensible à des défauts structuraux. Dans le cas de l'alliage 60-20-20, le faible effet de l'écrouissage serait plutôt dû à une accélération de la décomposition mineure qui se produit aux stries de déformation, en même temps qu'aux joints de grains ;

c) en ce qui concerne les *revenus* à 500 °C, on doit conclure que la décomposition par précipitation classique signifie que l'alliage se trouve au-dessus de la limite spinodale mais au-dessous de la limite de solubilité totale ( $T_c = 530$  °C). Il reste que l'influence d'un écrouissage intermédiaire sur le durcissement structural n'est pas des plus classiques : l'alliage trempé ne durcit guère tandis que l'alliage trempé-écroui durcit notablement. Dans le premier cas, il s'agit d'une précipitation discontinue peu avancée, tandis que l'écrouissage amène une précipitation homogène, sans doute plus efficace. (Pour mémoire, on peut rappeler un comportement semblable de l'alliage binaire Cu-0,12 % Zr qui, lui aussi, ne durcit que s'il a subi un écrouissage intermédiaire (8).).

## Remerciements

Nous désirons remercier bien sincèrement Mmes M. L. Lagadec et A. Larguet pour leur contribution aux travaux pratiques.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. S. DEAN. — *Electrolytic Manganese and its Alloys*, Ronald Press Co. New York (1952).
- (2) O. DAHL et K. L. DREYER. — *Metall.*, **6** (1952), 753-5 ; *Z. für Metallkunde*, **45** (1954), 345-6 ; *Z. für Metallkunde*, **47** (1956), 370-8.
- (3) J. ROLLAND et D. WHITWHAM. — *Mem. Sci. Rev. Mét.*, **67**, n° 9 (1970), 607-614.
- (4) J. ROLLAND, P. PRIESTER et D. WHITWHAM. — *C. R. Acad. Sci.*, **270** (1970), 1777-80.
- (5) M<sup>me</sup> R. LEGUET, D. WHITWHAM et J. HERENGUEL. — *Mem. Sci. Rev. Mét.*, **57** (1960), 809.
- (6) J. W. CAHN. — *Trans. AIME*, **242** (1958), 167.
- (7) M. L. V. GAYLER. — *J. Inst. Metals*, **66** (1940), 67.
- (8) B. FARGETTE, D. WHITWHAM et O. DINER. — A paraître *Rev. Métallurgie*.

## ANNEXE

## ANALYSES SEMI-QUANTITATIVES A LA MICROSONDE ÉLECTRONIQUE

Ces essais concernent 3 échantillons de l'alliage 60-20-20, examinés dans les états suivants :

a) Homogénéisé à 800 °C, suivi d'une trempe à l'eau (Etat  $T_{800}$ ).

b) Trempé-revenu pendant 128 h à 250 °C (Etat  $T_{800} R_{250}$ ).

c) Trempé-revenu pendant 1 000 h à 500 °C (Etat  $T_{800} R_{500}$ ).

Nous ne reproduisons qu'un seul des enregistrements des « teneurs » en cuivre, en nickel et en manganèse qui ont été réalisés sur des traversées d'environ 400  $\mu$ , sur chaque échantillon poli (voir fig. 19). Il s'agit de l'échan-

tillon revenu à 500 °C qui présente des baisses locales et simultanées des titres en nickel et manganèse accompagnées d'augmentation du titre moyen en cuivre, et vice-versa. (Notons que l'échelle des « teneurs » est exprimée en coups/seconde, mais la composition chimique de l'échantillon, reproduite sur chaque enregistrement, permet d'étalonner cette échelle).

Avant de commenter ce résultat, il est important de souligner que les deux autres échantillons (Etats  $T_{800}$  et  $T_{800} R_{250}$ ), étudiés avec une gamme variée de sensibilités et d'inerties d'enregistrement, paraissent rester de composition homogène. Ce résultat, tout à fait normal pour

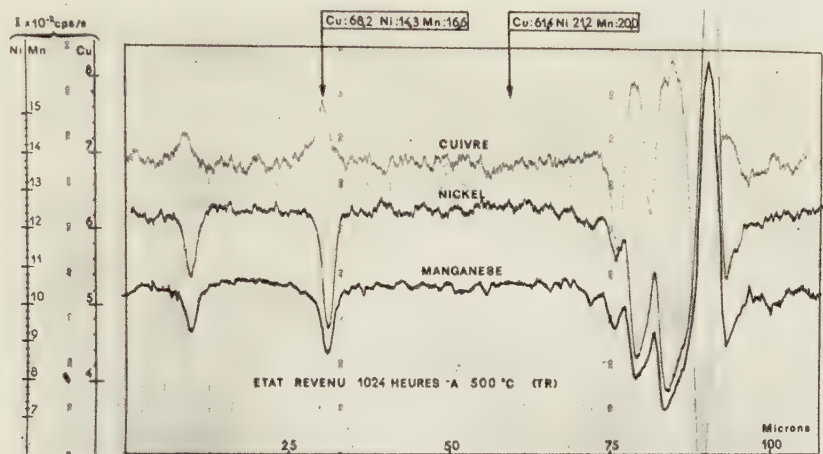


Fig. 19. — Enregistrements à la microsonde des teneurs atomiques Cu-NiMn au cours d'une traversée continue sur un état  $T_{800} R_{500}$  - 1 024 h.

l'alliage trempé, a été pleinement confirmé également sur l'échantillon revenu à 250 °C, qui présente un contraste marqué entre les zones intergranulaires (décomposition discontinue) et le cœur des grains métastables (voir fig. 12a). En fait, ce résultat devient tout à fait compréhensible lorsque l'on se rappelle que le contraste n'est dû qu'à la formation locale de microdomaines ( $\alpha' + \theta$ ), de quelques centaines d'angströms de taille et qui restent donc inaccessibles à la sonde électronique.

Considérons de nouveau l'échantillon revenu à 500 °C, dont la figure 20 illustre la traversée enregistrée, avec les images X du manganèse, du cuivre et du nickel correspondantes. Ces images sont cohérentes entre elles, en ce sens que les zones intergranulaires plus pauvres en nickel et en manganèse (plus sombres) correspondent aux régions plus claires de l'image électronique. A part quelques très grosses particules de précipité  $\theta$  (riches en NiMn) il faut bien souligner que la grosse majorité des précipités  $\theta$ , bien que visibles au microscope optique, sont trop fins pour être décelés par images X ou par enregistrement.

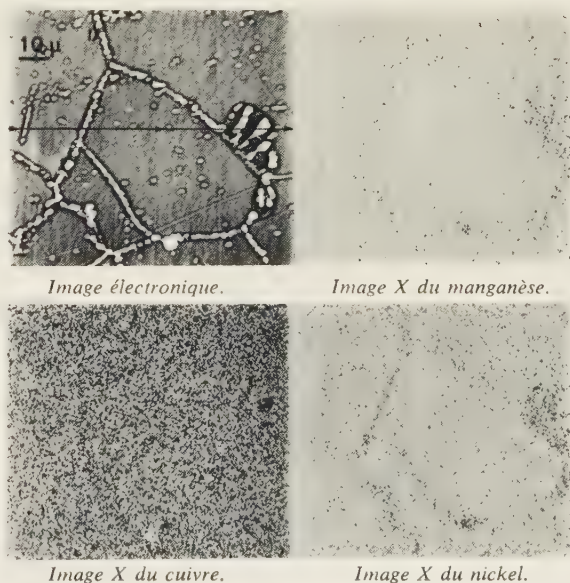


Fig. 20. — Etat  $T_{800} R_{500}$  — 1 024 h.  
Image électronique et image X. ( $\times 400$ ).

Le deuxième fait significatif concerne la répartition des trois éléments : il est évident que le passage de deux joints de grains amène des écarts importants de titre, mais on note qu'une augmentation du titre moyen en cuivre s'accompagne d'une baisse simultanée des titres en nickel et en manganèse, et vice-versa.

Une analyse plus poussée des zones micrographiques, claires et sombres (fig. 19), correspondant à la précipitation discontinue, a été faite à l'aide de dix comptages ponctuels séparés pour chaque élément (Cu, NiMn) sur dix zones différentes parmi les plus étendues. Cette analyse a fourni les résultats suivants :

| Structure                       | Teneur (atome %)* |      |      | Rapport<br>NiMn |
|---------------------------------|-------------------|------|------|-----------------|
|                                 | Cu                | Ni   | Mn   |                 |
| Lunules claires ( $\alpha'$ )   | 71,0              | 12,5 | 16,1 | 1,29            |
| Précipités sombres ( $\theta$ ) | 14,2              | 44,0 | 41,8 | 0,95            |

\* Les valeurs expérimentales ont été corrigées pour l'effet d'absorption seulement ; la fluorescence et l'effet de variation de numéro atomique, très faibles, ont été négligés.

Il semble donc que la phase  $\theta$  conserve des proportions équiatomiques de nickel et de manganèse, mais sa teneur en cuivre n'est pas négligeable ( $\approx 14\%$ ). La phase  $\alpha'$  (heureusement décelable au microscope optique, grâce à sa teinte plus claire et, sans doute, à une migration locale des joints) est sensiblement plus riche en cuivre que l'alliage trempé, tandis que la proportion NiMn reste proche de l'unité.

Enfin, rappelons que la diffraction X conduit à une composition approximative de 85 % Cu - 15 % NiMn pour la phase  $\alpha'$ , présente sous forme de microdomaines dans les alliages revenus à 250-440 °C. Compte tenu de l'imprécision dans les deux méthodes d'analyse employées, il est possible de savoir si la phase  $\alpha'$  possède une composition unique, qu'il s'agisse de précipités ou de microdomaines, ou si la différence relevée correspond à un équilibre légèrement différent pour des particules cohérentes (décomposition spinodale) et incohérentes (précipitation).



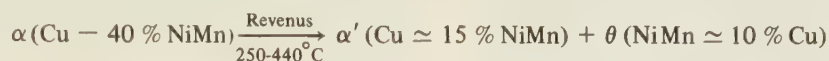


# L'influence de revenus étagés cumulés sur l'alliage 60 % cuivre – 20 % nickel – 20 % manganèse (\*)

par J. ROLLAND (\*\*), D. WHITWHAM (\*\*\*) et O. DINER (\*\*\*\*)

## INTRODUCTION

Dans une publication récente (1), le durcissement important de l'alliage pseudo-binaire 60 % Cu - 40 % NiMn par trempe et revenu a été associé à une décomposition du type spinodal :



Solution solide désordonnée  
après trempe  
c.f.c.

solution solide  
appauvrie en NiMn  
c.f.c.

Phase ordonnée  
riche en NiMn  
t.f.c.

La cinétique du durcissement, parfaitement accessible à l'expérience pour des revenus isothermes dans l'intervalle 250-440 °C, permet de s'approcher — surtout à 440 °C — d'un état stable composé de micro-domaines, très stables, des phases d'équilibre ( $\alpha'$  et  $\theta$ ).

Cependant, pour des températures de revenu plus basses (250-350 °C), c'est une réaction de décomposition discontinue qui supprime la réaction homogène sans affecter toutefois les produits de cette décomposition.

Par contre, en s'approchant d'une température critique (530 ± 10 °C) au-dessus de laquelle décomposition et durcissement disparaissent, la décomposition de type spinodal est remplacée par une précipitation discontinue classique, mais très lente du fait de la plus faible énergie libre disponible.

Ainsi, plus la température de revenu s'éloigne de 440 °C, plus l'approche d'un état d'équilibre devient lente et difficile à étudier ( $\Delta G$  faible entre 440 °C et  $T_c$ ; diffusion ralentie au-dessous de 440 °C).

Le présent travail concerne les évolutions de structure, de dureté et de résistivité électrique de l'alliage 60-20-20 après chaque étape d'une succession de revenus cumulés — une série de température croissante, l'autre décroissante (350 → 900 → 350 °C).

Soulignons que chaque étape de revenus étagés, de durée constante 20 h, a été réalisée par séjour dans un bain de sels fondus suivi d'une trempe à l'eau froide —

ceci, afin d'éviter des modifications structurales éventuelles lors d'un refroidissement plus lent.

Les résultats obtenus permettent de dégager les conditions optimales nécessaires pour atteindre des états d'équilibre.

## MATÉRIAUX ET ESSAIS

Tous les essais ont été réalisés sur des échantillons issus d'une même barre filée, préalablement homogénéisée pendant 48 h à 900 °C et présentant la composition suivante (\*):

|             | Cu   | Ni   | Mn   |
|-------------|------|------|------|
| % par poids | 62,4 | 19,8 | 17,8 |
| % atomes    | 59,7 | 20,6 | 19,7 |

Après trempe à 900 °C, la microstructure se compose de grains équiaxes, maclés, de taille 150  $\mu$  environ avec quelques inclusions, sans doute d'oxyde.

(\*) La température critique de cet alliage est de 530 °C environ.

(\*) Communication présentée aux Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie. Paris (octobre 1970).

(\*\*) Ingénieur au Service des Etudes Métallurgiques.

(\*\*\*) Chef du Service des Etudes Métallurgiques.

(\*\*\*\*) Directeur du Centre de Recherches de Tréfinmétaux GP-Argenteuil.

## Micrographies optiques et mesures de dureté HV (charge 1 kg)

Ces résultats ont été obtenus sur un seul échantillon de la barre trempée à 900 °C qui a été chauffé en bain de sels fondus pour des périodes successives de 20 h aux températures suivantes, avec trempes intermédiaires :

- 350, 380, 410, 440, 470, 500, 515, 530, 545, 560, 590, 700, 800 et 900 °C (14 revenus successifs) (série à température croissante) ;
- 900, 590, 560, 530, 500, 485, 470, 455, 440, 425, 410, 380 et 350 °C (12 revenus successifs) (série à température décroissante).

L'examen micrographique et la mesure de dureté ont été faits sur plans perpendiculaires à l'axe du filage.

## Micrographies électroniques

Des examens ont été faits sur lames minces préparées à partir de plaquettes d'épaisseur 0,20 mm, ayant subi la même séquence de revenus-trempes (Revenus dans un four électrique sous azote purifié).

## Résistivité électrique

Les mesures ont été faites au pont de Thomson sur des fils,  $d = 0,30$  mm, ayant subi les traitements thermiques sous azote.

## RÉSULTATS

### Mesures de dureté

La figure 1 présente sous forme de courbes l'ensemble des mesures (HV) relevées d'une part après chaque revenu cumulé à températures croissantes jusqu'à 900 °C, d'autre part après chaque revenu à températures décroissantes. Il faut bien souligner que chaque point expérimental concerne des revenus *cumulés* ; par exemple, « 500 °C descente » signifie que l'échantillon de barre avait subi 14 revenus à températures croissantes (350 à 900 °C), plus 4 revenus à températures décroissantes (590-500 °C).

Bien que les deux courbes se coupent vers 440 °C (HV  $\approx$  400), elles sont très écartées pour toute autre température inférieure à la température critique 530 °C. En particulier, la dureté est sensiblement plus élevée (donc la décomposition de la solution solide est plus avancée) :

- pour l'intervalle 470  $\rightarrow$  515 °C, dans le cas des revenus à températures croissantes ;
- pour l'intervalle 440  $\rightarrow$  350 °C (et au-dessous) dans le cas des revenus à températures décroissantes.

(Durée de chaque étape de revenu : 20 h).

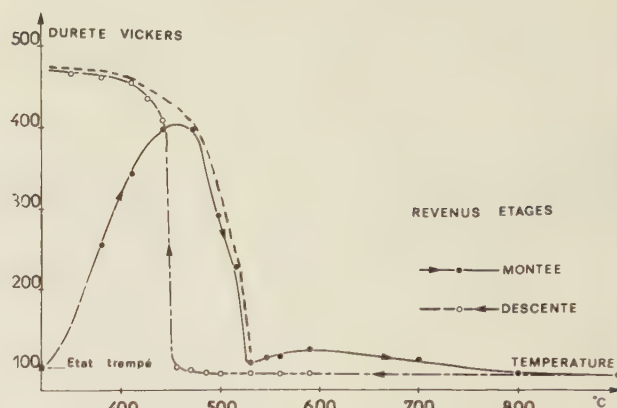


Fig. 1. — Evolution de la dureté Vickers après chaque revenu d'une série de revenus cumulés à des températures croissantes puis décroissantes.

(La courbe en traits discontinus correspond à l'équilibre théorique: voir p. 542).

Enfin, l'écart faible entre les deux courbes intéressant les températures 530-900 °C paraît être surtout dû à une croissance possible des grains lors de la montée à 900 °C, effet qui est alors conservé lors de la descente à 590 °C, etc.

## Résistivité électrique.

La figure 2 présente l'ensemble des mesures de résistivité électrique ( $\rho_{20}$ ) sous forme de deux courbes correspondant toujours à des revenus à températures croissantes, puis décroissantes.

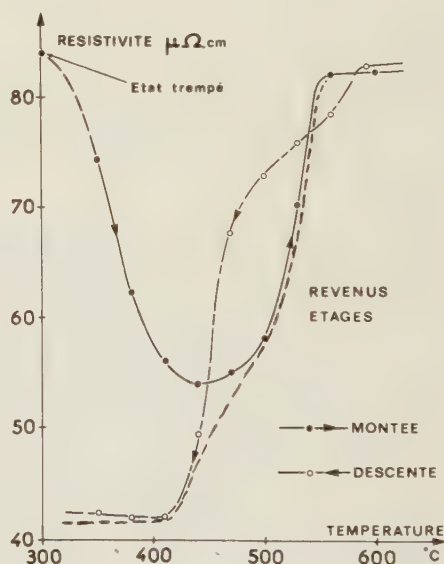


Fig. 2. — Evolution de la résistivité électrique ( $\rho_{20}$ ) après chaque revenu d'une série de revenus cumulés à des températures croissantes puis décroissantes.

(La courbe en traits discontinus correspond à l'équilibre théorique: voir p. 542).

Notons que les deux courbes restent très rapprochées à partir de 550 °C et au-dessus ; par contre, au-dessous de la température critique ( $\approx 530$  °C), l'écart entre les deux mesures de  $\rho_{20}$  (sauf pour 450 °C) confirme que l'état de l'alliage n'est pas caractérisé par la température du dernier revenu, mais dépend du cycle précédent.

En effet, la décomposition de la solution solide trempée produit une diminution de résistivité électrique, il y a donc lieu de conclure que la décomposition est plus avancée :

- pour l'intervalle 470  $\rightarrow$  530 °C, dans le cycle de montée ;
- pour l'intervalle 450  $\rightarrow$  350 °C, dans le cycle de descente.

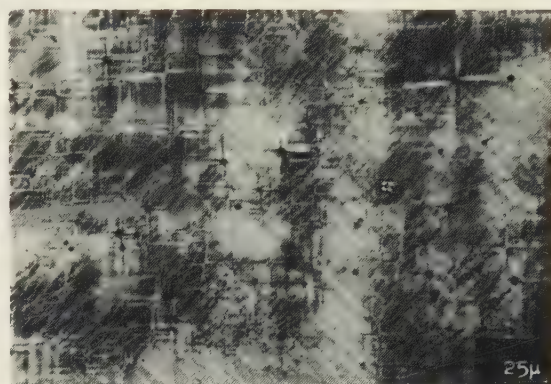
### Evolutions structurales : cycle de montée.

Les résultats des premiers revenus, de 350 à 440 °C inclus, sont conformes à ceux que l'on constate après des revenus isothermes (2). En particulier, après chaque revenu cumulé (durée 20 h) se terminant à 350, 380 ou 410 °C, la dureté reste bien au-dessous des valeurs stables correspondant à des revenus isothermes très pro-

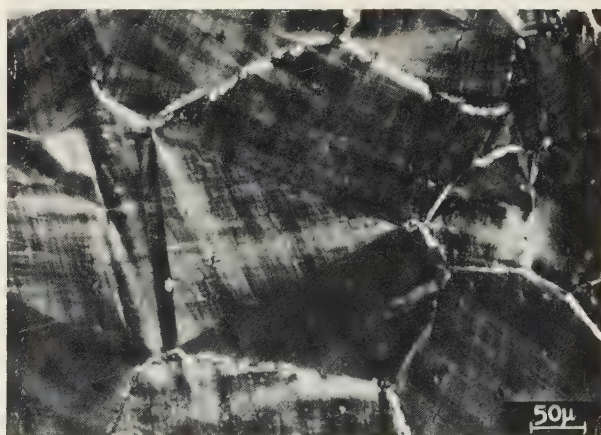
longés ( $> 3\,000$  h). Autrement dit, chaque revenu fait avancer la décomposition de la solution solide sans pour autant atteindre l'équilibre à la température considérée.

Par contre, au-delà de 440 °C, la dureté et la résistivité électrique sont sensiblement les mêmes que celles obtenues par un simple traitement de 20 h à 440 °C et elles se rapprochent des valeurs d'équilibre pour cette température, obtenues par exemple après revenu prolongé de 1 500 h ou plus.

Rappelons que le revenu *isotherme* à 350 °C produit une décomposition discontinue épitaxiale ( $\alpha' + \theta$ ), qui part des joints de grains, puis s'étend progressivement à l'intérieur des grains, *sans que la décomposition homogène (de type spinodal) intervienne*. Par contre, à 440 °C, la décomposition dans les zones intergranulaires se développe peu, parce que la décomposition homogène des grains s'accélère considérablement.



(a)



(b)

Fig. 4. — Etat revenu 20 h à 470 °C

(5 revenus successifs : série à température croissante) :

- a) Formation de lignes et bandes très organisées, à la surface d'un grain.  $\times 280$  ;
- b) Influence de l'orientation des grains sur la répartition des lignes/bandes.  $\times 140$ .

(réduction de 3/11 à la reproduction).

Sulfuration anodique.

Fig. 3 a et 3 b. — Etats revenus 20 h à 350 °C (a) et 440 °C (b).  
(1 à 4 revenus étagés : série à température croissante).  
Attaque au persulfate d'ammonium.  $\times 140$ .

Les figures 3 a et b illustrent les microstructures de l'échantillon trempé après respectivement un et quatre revenus étagés se terminant à 350 °C et à 440 °C : on constate que la décomposition discontinue n'a guère évolué au cours des revenus à 380, 410 et 440 °C. Par contre, le cœur des grains durcit beaucoup : HV (charge 50 g) passe de 210 à 390 environ, tandis que l'examen en transmission électronique révèle le développement d'un aspect « grêlé » dans les grains après le traitement à 440 °C. Il s'agit de la décomposition spinodale, l'alliage s'approchant d'un état d'équilibre.

Après chacun des revenus successifs à 470, 500 et 515 °C, l'aspect micrographique est remarquable (fig. 4 a) : la lumière polarisée révèle en effet des motifs très ordonnés de lignes et de bandes qui sont parallèles aux plans de la famille {110}. Il va de soi que la direction des lignes varie avec l'orientation des grains (fig. 4 b), mais pour de nombreux grains dont la surface est proche d'un plan du type (100) — dû sans doute à une texture préférentielle de la barre trempée — on observe clairement :

- des lignes secondaires, à  $\pm 45^\circ$  du premier système de lignes, qui sont donc parallèles aux plans (100),

- de fines piqures, provenant de l'attaque micrographique, qui se situent toujours aux intersections du premier système de lignes (ou « quadrillage »).

Si l'on ne peut pas actuellement préciser le mécanisme de formation de ces structures exceptionnelles, deux faits supplémentaires peuvent être notés concernant les conditions de leur obtention :

a) la séquence de revenus étagés ayant d'abord donné ce « quadrillage » : 350-380-410-440-470 °C, peut être quelque peu simplifiée : seulement un ou deux des revenus précédant celui à 470 °C sont nécessaires (c'est-à-dire 440 ou 410 + 440 °C) ;

b) par contre, des traitements (20 h) à la seule température de 470 °C, même répétés huit fois, ne produisent pas ces structures ordonnées.

Enfin, la figure 5 montre sur une réplique de la surface de l'échantillon de la figure 4 b que le « quadrillage » est lié à une « modulation » de la structure périodique fine de décomposition. Dans ce dernier cas, il s'agit des micro-domaines épitaxiaux des phases  $\alpha'$

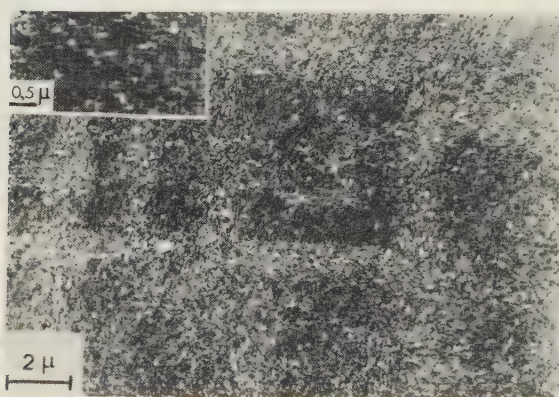


Fig. 5. — Etat revenu 20 h à 470 °C.  
Examen par réplique au carbone.  $\times 4\,000$ .

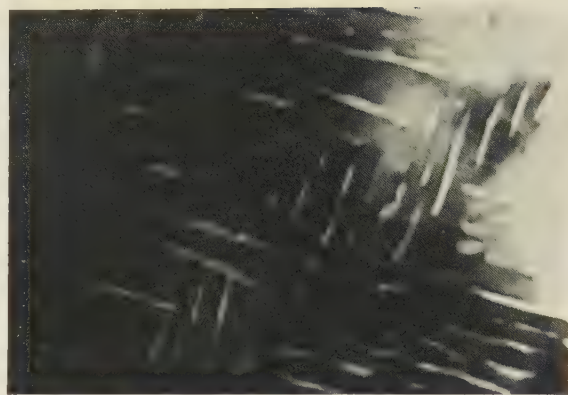


Fig. 6. — Etat revenu 20 h à 515 °C. Cycle de montée.  
Examen sur lame mince.  $\times 75\,000$ .

et  $\theta$ , qui sont mieux contrastées dans les images obtenues par transmission sur lames minces (fig. 6). Les joints entre domaines  $\alpha'$  et  $\theta$  sont également parallèles aux plans (110) de la phase  $\alpha'$ .

Soulignons encore que la dureté diminue beaucoup lors des revenus successifs à 500 et à 515 °C et que, parallèlement, la résistivité électrique augmente : cela signifie que la décomposition s'inverse et que l'alliage doit tendre vers l'homogénéité. Cependant, le microscope optique ne révèle aucune modification apparente du « quadrillage » dans l'intervalle 470 à 515 °C et, fait plus significatif, le microscope électronique ne révèle aucun changement évident dans la taille et la répartition des micro-domaines ( $\alpha' + \theta$ ).

Nous sommes donc amenés à conclure que l'adoucissement est surtout associé à une interdiffusion entre les micro-domaines  $\alpha'$  et  $\theta$  — la phase  $\alpha'$  perdant des atomes de cuivre et s'enrichissant en nickel et manganèse, et vice versa pour la phase  $\theta$ . Il s'en suit que le durcissement intense des alliages Cu-NiMn serait associé aux contraintes de cohérence présentes aux multiples interfaces  $\alpha'/\theta$  et que ces contraintes doivent diminuer progressivement à mesure que se rapprochent les deux compositions, pour disparaître totalement à la température critique.

En atteignant les températures de 530, 560 °C..., par revenus étagés, les valeurs de dureté HV et de résistivité  $\rho_{20}$  rejoignent celles de la solution solide sursaturée, trempée à partir de 900 °C. Toute trace des structures « quadrillage » et « micro-domaines » disparaît alors et l'intérieur des grains redevient homogène. Des traces fantômes de décomposition discontinue persistent, mais ces bandes ainsi que les grains sont de teinte uniforme, sans structure interne, et semblent homogènes (fig. 7).

Quoi qu'il en soit, on ne peut plus discerner l'origine des différents grains après les revenus à 700, 800 et 900 °C (fig. 8).

En résumé, le cumul de revenus successifs de 20 h à des températures croissantes (de 350 à 900 °C) produit les effets principaux suivants :

- dans l'intervalle 350 à 440 °C, chaque étape de revenu conduit à une dureté, une résistivité électrique et une structure très peu différentes de celles que l'on

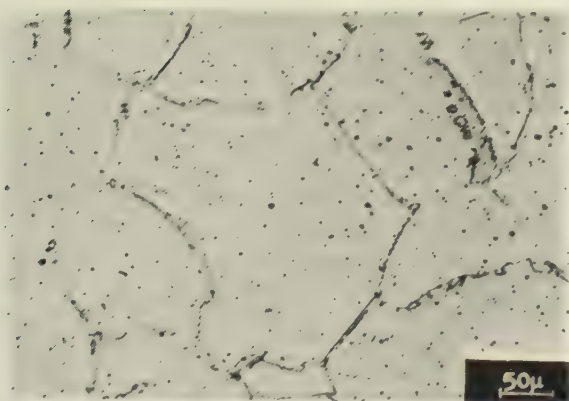


Fig. 7 a. — Etat revenu 20 h à 530 °C. Cycle de montée.  
Attaque au persulfate d'ammonium.  $\times 140$ .

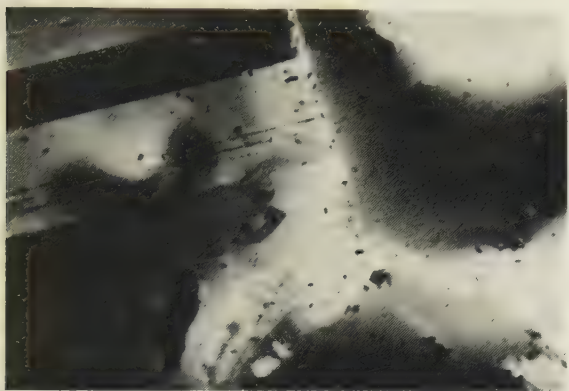


Fig. 7 b. — Etat revenu 20 h à 530 °C.  
Examen sur lame mince.  $\times 5\,000$ .



Fig. 8. — Etat revenu 20 h à 800 °C. Cycle de montée.  
Sulfuration anodique.  $\times 280$ .

obtient après un simple revenu isotherme de 20 h à la température considérée. Néanmoins, il n'y a aucune raison de supposer que chaque revenu efface les effets des revenus précédents.

Il semble plutôt que la décomposition discontinue effectivement amorcée à 350 °C est rapidement remplacée par une décomposition homogène épitaxique du reste de l'échantillon à 380-440 °C. Dans ce cas, les

changements successifs de dureté HV et de résistivité  $\rho_{20}$  seraient dus à l'écart progressif de composition des deux phases  $\alpha'$  et  $\theta$  ;

— de même, en passant de 470 à 515 °C par revenus successifs, l'adoucissement progressif peut être attribué au processus inverse — une progressive réhomogénéisation par interdiffusion  $\alpha'/\theta$ . Cependant, il est important de noter que la dureté est nettement plus élevée (et  $\rho_{20}$  bien plus faible) après le revenu cumulé de 20 h à 500 °C qu'après un revenu isotherme de 20 h à 500 °C.

Dans ce dernier cas, la précipitation discontinue de  $\theta$  n'intéresse qu'une fraction faible de l'alliage ; par contre, les micro-domaines généralisés ( $\alpha' + \theta$ ), résultant de la décomposition homogène de 380 à 440 °C, ne sont pas effacés par les traitements successifs de 470 à 515 °C. Nous formulons l'hypothèse d'un rapprochement progressif des deux compositions  $\alpha'$  et  $\theta$ , avec diminution des contraintes de cohérence. En tout cas, aucune germination/croissance de précipités n'a été révélée ;

— au-dessus de la température critique ( $\approx 530$  °C), toute trace de décomposition est effacée et on retrouve les propriétés et la structure de la solution solide homogène.

#### Evolutions structurales : cycle de descente.

En partant de l'état mou, après trempe à 900 °C, aucun durcissement significatif n'est observé lors des revenus successifs de 590 à 455 °C (températures décroissantes). Par contre, une baisse de résistivité électrique s'amorce et progresse lors des revenus de 530 à 470 °C et, correspondant à cette baisse, on observe de très fins précipités, sans doute de phase  $\theta$ , dans les joints de grains et, aussi, dans un réseau incomplet de sous-joints (fig. 9).

Par analogie avec l'aluminium 99,99 % (3), il est possible que les sous-joints résultent d'une polygonisation des dislocations introduites dans l'échantillon par des contraintes de trempe, mais nous n'avons pas approfondi ce point. La quantité totale de précipités reste faible,

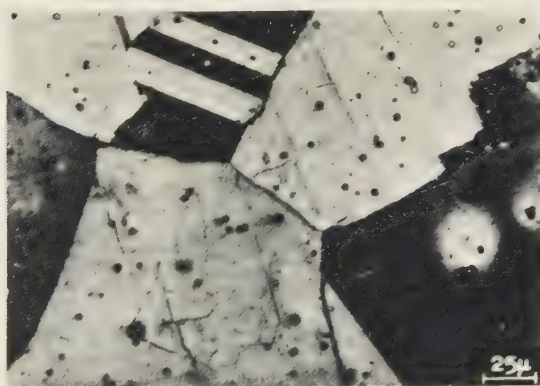


Fig. 9. — Etat revenu 20 h à 500 °C. Cycle de descente.  
Sulfuration anodique.  $\times 280$ .

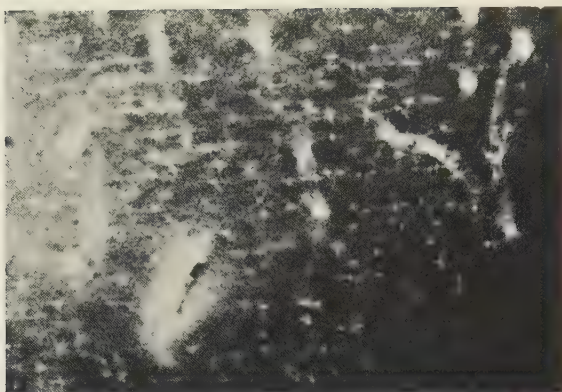


Fig. 10. — Etat revenu 20 h à 440 °C.  
Examen sur lame mince.  $\times 30\,000$ .

ce qui pourrait expliquer que la résistivité électrique est affectée, alors que la dureté ne l'est guère. Ces résultats rejoignent qualitativement le comportement observé par simple revenu isotherme à 500 °C : le durcissement est précédé d'une longue période d'incubation au cours de laquelle des précipités  $\theta$  se forment dans les seuls joints de grains.

Enfin, la dureté croît brusquement après le revenu de 20 h à 440 °C, puis continue d'augmenter sensiblement après les revenus suivants à 410, 380 et 350 °C, tandis que la résistivité électrique descend jusqu'à  $43\ \mu\Omega\text{cm}$ , — valeur qui correspond à une décomposition totale en phases d'équilibre  $\alpha'$  et  $\theta$ . Ces deux phases, très fines et orientées, sont mises en évidence par transmission sur lames minces (fig. 10).

On remarque surtout que la décomposition discontinue reste absente à ces basses températures, alors qu'elle est prépondérante pour des revenus isothermes.

## DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Un but essentiel de l'étude a été d'atteindre des états d'équilibre à différentes températures sur l'alliage pseudo-binaire 60 % Cu - 40 % NiMn, états qui sont souvent difficiles à obtenir par revenus isothermes, trop lents. Cependant, dans le cas de revenus cumulés se terminant au-dessous de 400 °C, en températures croissantes, et pour l'intervalle entre 530 °C ( $T_c$ ) et 455 °C environ en températures décroissantes, la décomposition n'est nullement plus avancée qu'après un seul revenu isotherme de 20 h à la température considérée.

Par contre, la dureté obtenue après le dernier revenu cumulé, à 350 °C dans le cycle de descente, est égale à celle résultant d'un revenu isotherme de 1 000 h à 350 °C et elle est très supérieure à la dureté donnée pour un revenu isotherme de seulement 20 h à 350 °C (premier revenu du cycle de montée).

A 500 °C, la dureté (HV = 280) obtenue dans le cycle de montée est bien au-dessus de la valeur obtenue après

1 000 h à 500 °C (revenu isotherme : Etat TR<sub>500</sub>) et il faut un fort écrouissage intermédiaire (90 % de réduction) pour que le revenu isotherme prolongé conduise à une dureté semblable.

Ainsi, pour les revenus cumulés et les revenus isothermes, le tableau ci-dessous permet de comparer l'avancement de la décomposition vers l'équilibre final au moyen des valeurs de dureté correspondantes.

| Revenus cumulés  |          |             | Revenus isothermes |                |      |             |
|------------------|----------|-------------|--------------------|----------------|------|-------------|
| Température (°C) | Cycle    | Dureté (HV) | Température (°C)   | Durée          | Etat | Dureté (HV) |
| 350              | Descente | 470         | 350                | 32 j           | TR   | 470         |
|                  |          |             | 350                | 32 j           | TER  | 470         |
| 440              | Montée   | 400         | 440                | 24 h           | TR   | 400         |
|                  | Descente | 410         | 440                | 24 h           | TER  | 390         |
| 500              | Montée   | 280         | 500                | $\approx 42$ j | TR   | 120         |
|                  |          |             | 500                | 48 h           | TER  | 280         |

Il semble donc que l'alliage Cu-40 % NiMn s'approche d'un état d'équilibre à chaque température comprise dans l'intervalle 440-545 °C, dans la série montante de revenus cumulés et, aussi, dans l'intervalle 440-350 °C, dans la série descendante (voir les courbes en traits discontinus des figures 1 et 2).

Une confirmation indirecte de cette conclusion est fournie par la résistivité de  $43\ \mu\Omega\text{cm}$ , mesurée sur l'échantillon final ayant subi 26 revenus cumulés dont le dernier à 350 °C. Cette valeur est en très bon accord avec la valeur moyenne pondérée, qui a été calculée à partir des proportions théoriques de  $\alpha'$  (Cu  $\approx 15$  % NiMn) et de  $\theta$  (NiMn  $\approx 10$  % Cu), de résistivités spécifiques  $30\ \mu\Omega\text{cm}$  et  $75\ \mu\Omega\text{cm}$  respectivement (4).

D'ailleurs, on peut ajouter qu'un revenu supplémentaire de 20 h à 440 °C sur ce même échantillon (en équilibre à 350 °C) fait baisser sa dureté de 470 à 420 HV, valeur d'équilibre prévue à 440 °C.

Du point de vue structural, la diffraction électronique sur tous ces états stables, entre 350 et 515 °C inclus, révèle un seul diagramme principal c.f.c. avec, très souvent, des taches de surstructure provenant de la phase ordonnée. La superposition des diagrammes principaux des phases  $\alpha'$  (c.f.c.) et  $\theta$  (t.f.c.), de paramètres très voisins, signifie que la décomposition spinodale conserve l'épitaxie remarquable des phases nouvelles. Les phases stables, correspondant aux états les plus durs et de résistivité la plus faible à chaque température, sont constituées de micro-domaines  $\alpha'/\theta$  avec des plans de contact parallèles aux plans (110).

Ces résultats sont d'une application générale aux états d'équilibre établis en partant de la décomposition quasi-homogène de type spinodal qui se produit à 440 °C; par contre, ils ne s'appliquent pas aux décompositions obtenues par revenu isotherme prolongé, soit de 250 à 350 °C, soit à 500 °C, car dans le premier cas il s'agit d'une décomposition discontinue à partir des joints en micro-domaines ( $\alpha' + \theta$ ), tandis qu'à 500 °C il s'agit d'une précipitation discontinue pour les états TR<sub>500</sub>, généralisés pour les états TER<sub>500</sub> (fortement écrouis).

Le point le plus délicat de notre étude structurale concerne les explications données pour les changements importants de dureté et de résistivité électrique :

- |                                          |           |
|------------------------------------------|-----------|
| — pour l'intervalle entre 470 et 515 °C, | } revenus |
| — pour l'intervalle entre 485 et 350 °C, |           |
| — dans le cycle de descente              |           |

Tous ces états, sans exception, présentent une structure entièrement décomposée en micro-domaines épitaxiaux  $\alpha'/\theta$ , sans variations apparentes, ni de taille moyenne, ni de répartition. Certes, les variations de composition postulées — rapprochement des titres en montant vers la température critique (530 °C) ou écart plus marqué en baissant la température — sont cohérentes avec le concept même d'une décomposition spinodale ; cependant, aucune preuve directe n'a été obtenue jusqu'à présent.

Pour conclure d'une façon plus positive, il a été montré que l'alliage Cu-40 % NiMn, homogène après une trempe à 600 °C ou au-dessus, s'approche le plus rapidement d'un état dur et stable lors d'un revenu à 440 °C, par un mécanisme de décomposition homo-

gène et épitaxique. Il persiste toutefois une réaction secondaire, peu développée, que nous avons appelée « décomposition discontinue » et qui se produit précocement dans les joints de grains. Pour obtenir l'état stable (équilibre à toute autre température inférieure à  $T_c$ ), il est préférable de partir de cette structure décomposée en micro-domaines ( $\alpha' + \theta$ ), plutôt que de l'état trempé (solution solide sursaturée).

Les ajustements de titre alors requis deviennent bien plus faciles du fait que l'interdiffusion entre les micro-domaines  $\alpha' + \theta$  ne porte que sur des distances réduites.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. ROLLAND, P. PRIESTER et D. WHITWHAM. — *C. R. Acad. Scienc. Paris*, **270, série C** (1970), 1777-1780.
- (2) J. ROLLAND et D. WHITWHAM. — *Mém. Scient. Rev. Métal.*, **67**, n° 9 (1970), 607-614.
- (3) G. WYON, J. M. MARCHIN et P. LACOMBE. — *Mém. Scient. Rev. Métal.*, **56**, n° 6 (1959), 549-566.
- (4) O. DAHL et K. L. DREYER. — *Z. für Metallkunde*, **47**, n° 6 (1956), 370-378.





